

Физико-химические свойства простых и сложных полиэфироксиматов

Physico-chemical properties of polyesteroximate and polyetheroximate

Ю.И. МУСАЕВ, Э.Б. МУСАЕВА

YU.I. MUSAEV, E.B. MUSAEVA

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nal'chik, Russia

musaev41@mail.ru

Изучены физико-химические свойства полифениленэфирформальоксимата (ПЭФО) и полифениленэфирарилатоксимата (ПЭАО). Установлено, что синтезированные ПЭФО и ПЭАО устойчивы к воздействию агрессивных сред, являются хорошими электрическими изоляторами, обладают высокой термической стабильностью и хорошими диэлектрическими характеристиками.

Ключевые слова: дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилового эфира, физико-химические свойства, полифениленэфирформальоксимат, полифениленэфирарилатоксимат

The physico-chemical properties of polyphenyleneesterformaloxymate (PEFO) and polyphenyleneetherarylateoxymate (PEAO) have been studied. It has been established that the synthesized PEFO and PEAO are resistant to aggressive media, are good electrical insulators, have high thermal stability and good dielectric characteristics.

Keywords: diketoxime of 4,4'-diacetyldiphenyl ester, polyphenyleneesterformaloximate, polyphenyleneetherarylateoximate, physico-chemical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-16-19

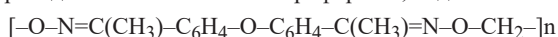
Введение

Среди различных классов полимеров важное место занимают простые и сложные полиэфиры, чье производство бурно развивается в последнее время. Ароматические полиформали и полиарилаты, благодаря комплексу механических, термических и химических свойств, размерной стабильности и незначительной ползучести, пригодны к переработке традиционными методами (экструзией и литьем под давлением) и, следовательно, могут быть использованы как конструкционные материалы при изготовлении изделий специального назначения [1, 2].

В связи с этим в последние годы интенсивно ведутся работы в области синтеза и исследования свойств ароматических полиформалей и полиарилатов на основе различных дигидроксилсодержащих мономеров. Синтез таких полиэфиров, обладающих новым сочетанием химических фрагментов полимерной цепи, на наш взгляд, позволит в широких пределах варьировать химическое строение, а, следовательно, структуру и свойства синтезируемых полимеров, длину и сочетания гибких и жестких блоков.

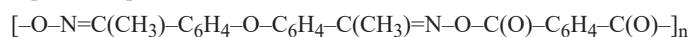
Кетоксимы общей формулы $R(R^1)C=N-OH$ (R, R^1 = алкил-, алкил-, арил-, аралкил, гетарил) – производные кетонов и гидроксил-амины. Они содержат подвижный атом водорода в $-OH$ группе и во многом напоминают спирты, а по кислотности – фенолы; дикетоксимы могут быть использованы в реакциях нуклеофильного замещения SN_2 при синтезе полиформальоксиматов и реакциях полиэтерификации при синтезе полиарилатоксиматов.

Поскольку дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилоксида можно использовать в реакциях неравновесной поликонденсации при синтезах простых и сложных ароматических полиэфиров, нами были разработаны способы получения новых полифениленэфироксиматов. На основе калиевого дикетоксимата 4,4'-диацетилдифенилового эфира и хлористого метилена в среде диметилсульфоксида нами был синтезирован полифениленэфирформальоксимат ПЭФО [3] с приведенной вязкостью в хлороформе 0,61 дл/г:



Полифениленэфирарилатоксимат ПЭАО (приведенная вязкость 0,83 дл/г, растворитель – смесь фенол:тетрахлорэтан) был получен методом акцепторно-каталитической полиэтерификации [4]

в среде диоксана в присутствии триэтиламина из дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилового эфира и смеси дихлорангидридов тере- и изофталевой кислот:



Строение ПЭФО и ПЭАО было доказано методами ИК- и ПМР-спектроскопии, элементарным анализом.

Экспериментальная часть

Определение элементного состава мономеров и полимеров. Элементарный анализ проводился в Институте органической химии им. Зелинского РАН на хромато-масс-спектрометре MSD 5972A фирмы Hewlett-Packard (Германия).

ИК-спектроскопия мономеров и полимеров. ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201 с компьютерной системой управления, производства АО «СПб Инструментс» (Санкт-Петербург). Частотная область исследования 400–5000 cm^{-1} . Режим работы прибора: разрешение – 4 cm^{-1} , число сканов – 10, отношение сигнал:шум > 1300. Образцы перед измерением пресовались в таблетку, матрицей которой являлся высушенный при 473 К (200°C) бромид калия (2 мг образца и 298 мг KBr).

Получение пленок полимеров. Пленки полимеров были получены методом полива 5%-ного раствора полимера в хлороформе на гладкую целлофановую подложку с последующим медленным испарением растворителя при комнатной температуре. Полученные пленки высушивались в вакууме при постепенном, в течение 3 часов, повышении температуры от комнатной до 50°C. Затем пленки полимеров выдерживали в вакууме при 50°C до постоянной массы.

Метод турбидиметрического титрования. Исследование полидисперсности полимеров проводилось методом турбидиметрического титрования. Титрование проводили на приборе ФЭК-56М. Для исследования применяли растворы полимеров с концентрацией 0,05 г/л; в качестве осадителя служил изопропиловый спирт. Титрование во всех случаях проводили в пробирке, термостатированной при 20°C, при постоянной интенсивности перемешивания.

Термомеханический анализ проводился на приборе УИП-70 при постоянной нагрузке (напряжение сжатия 0,08 МПа) по методике [5]. За температуру размягчения полимера принимали точку пере-

сечения касательных к ветвям термомеханических кривых в области течения.

Термогравиметрический анализ осуществлялся на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия), скорость нагрева образцов составляла 5 град/мин, навеска образца 25 мг, среда – воздух.

Диэлектрические свойства полученных полимеров исследовали методом диэлектрических потерь. Исследования проводили с помощью моста переменного тока с цифровым отсчетом марки Р-5058 при частотах 10^3 и 10^4 Гц в интервале температур 293–523 К (20–250°C). Погрешность в измерениях диэлектрической проницаемости составляла 3%, а тангенса угла диэлектрических потерь – не более 5%.

Испытания на электрическую прочность. Испытания на электрическую прочность полученных полимеров проводили на генераторе высоких напряжений БМВ-30-01, входящем в состав анализатора АМ-А-02Ф1.

Показатель текучести расплава (ПТР). Показатель текучести расплава (ПТР) определялся по методу, стандартизованному ГОСТ 11645-73. Для оценки значения ПТР использовался прибор ИИРТ-М2. За результат испытаний принималось среднее арифметическое двух определений на трех отрезках материала, расхождение по массе между которыми не превышало 5%.

Исследование химстойкости полимеров проводили на пленочных образцах в виде диска диаметром $5 \cdot 10^{-3}$ м. Химическая стойкость образцов оценивалась по изменению их массы в зависимости от времени экспозиции в соответствии с ГОСТ 12020-72.

Исследование кристалличности полимеров проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0 на медном K_{α} -излучении с длиной волны 1,54051 Å. Съемка велась в интервале углов $\theta = 7-45^\circ$ с заданным шагом 1° в минуту при точности измерения углов дифракции 0,030 градуса.

Обсуждение результатов

Для характеристики физико-химических свойств синтезированных полимеров нами был проведен комплекс физико-химических исследований.

Анализ данных турбидиметрического титрования показал, что нами получены полиэфирформальоксимат (ПЭФО) и полиэфирарилатоксимат (ПЭАО) невысокой полидисперсности: дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения как ПЭФО, так и ПЭАО (рис. 1, 2) имеют один четко выраженный максимум, что свидетельствует об образовании гомополимеров.

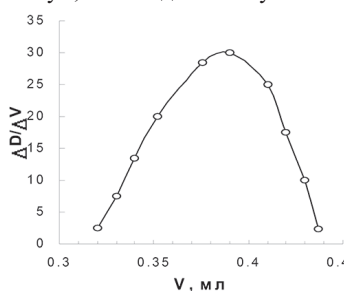


Рис. 1. Кривая турбидиметрического титрования ПЭФО.

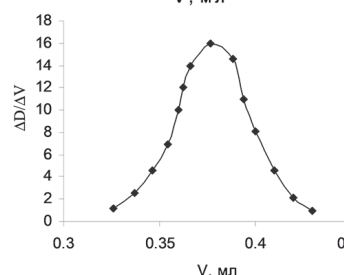


Рис. 2. Кривая турбидиметрического титрования ПЭАО.

Полученные результаты рентгеноструктурного анализа, проведенного на приборе ДРОН-6, показывают, что в синтезированном ПЭФО, наряду с аморфной составляющей, присутствует и кристаллическая фаза. В ПЭАО содержание кристаллической фазы намного больше; возможно, это объясняет худшую, по сравнению с ПЭФО, растворимость ПЭАО в хлорированных растворителях (хлороформ, дихлорэтан, метилхлорид). На рис. 3, 4 приведены рентгенограммы порошков ПЭФО и ПЭАО.

Синтезированные нами ПЭФО и ПЭАО проявили хорошую химическую стойкость к воздействию агрессивных сред (H_2SO_4

(10%, 30%), $HCl_{конц}$, а также $NaOH$ (10%, 50%) в случае ПЭФО) при $T = 296 \pm 2$ К, которая оценивалась в соответствии с ГОСТ 12020-72 по изменению массы образцов (количество экстрагируемых веществ). Через сутки потери массы образцов полиэфирформаль-оксимата практически не наблюдалось, а после 28-суточной экспозиции потери массы образцов ПЭФО составили не более 1,4%.

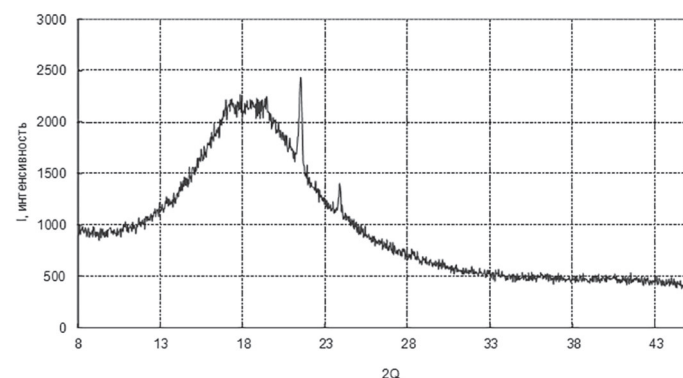


Рис. 3. Рентгенограмма порошка полиэфирформальоксимата ПЭФО.

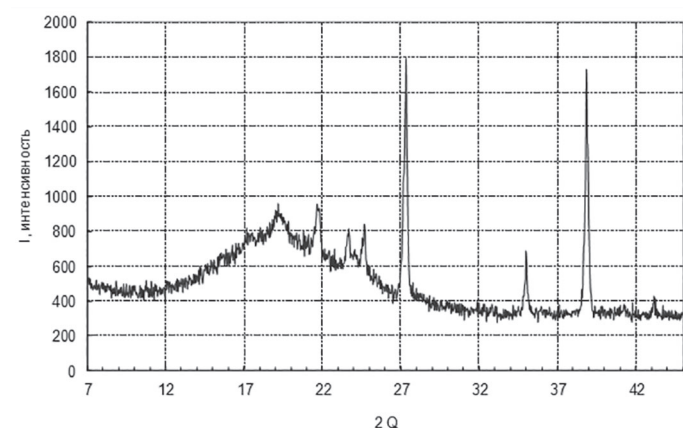


Рис. 4. Рентгенограмма порошка полиэфирарилатоксимата ПЭАО.

При исследовании химической стойкости полиэфирарилатоксимата установлено, что разбавленные растворы кислот на ПЭАО существенно не влияют; об этом свидетельствует отсутствие значительного изменения в массе образцов ПЭАО через 24 часа и небольшая потеря в массе, не превышающая 2%, после 28-суточной экспозиции. В то же время ПЭАО менее стойки к разбавленным растворам щелочей. Полученные данные о химической стойкости ПЭФО и ПЭАО (табл. 1) являются характерными для простых ароматических полиэфиров и полиарилатов [6].

В концентрированной серной кислоте все образцы синтезированных полимеров растворялись через сутки.

Таблица 1. Химическая стойкость ПЭФО и ПЭАО.

Полимер	Время экспозиции, ч	Изменение веса, %				
		H_2SO_4		HCl	$NaOH$	
		10	30	36,5	10	50
ПЭФО	24	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
	720	-1,26	-1,88	0,82	1,30	1,40
ПЭАО	24	0,00	0,00	0,00	0,76	1,39
	720	1,83	1,92	1,53	11,36	20,97

Термомеханические свойства ПЭФО и ПЭАО изучены на таблетках толщиной ≈ 80 мкм, полученных методом прессования. Таблетки сушили в вакууме при 323 К до постоянной массы. Исследования проводили при постоянной нагрузке и линейном программировании нагрева со скоростью 4 град/мин (рис. 5, 6).

Характер термомеханических кривых ПЭФО и ПЭАО указывает на то, что исследуемые полимеры являются достаточно жесткими и обладают высокими температурами стеклования и течения. Температура стеклования ПЭФО $\approx 371-373$ К, температура течения ≈ 451 К, при этом до 473 К процесс структурирования не наблюдается. Температура стеклования ПЭАО ≈ 393 К, температура течения ≈ 468 К, что несколько выше, чем у ПЭФО. Этот

факт хорошо согласуется с литературными данными о термомеханических характеристиках простых полиэфиров и полиарилатов [7, 8]. Следует отметить, что на термомеханической кривой ПЭАО (рис. 6) в интервале температур 400–460 К имеется перегиб, появление которого объясняется наличием области высокой эластичности, на что также указывается в литературе [7].

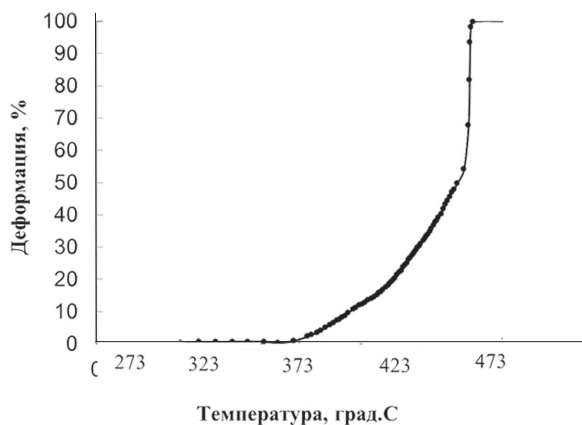


Рис. 5. Термомеханическая кривая полифениленэфирформальоксимата.

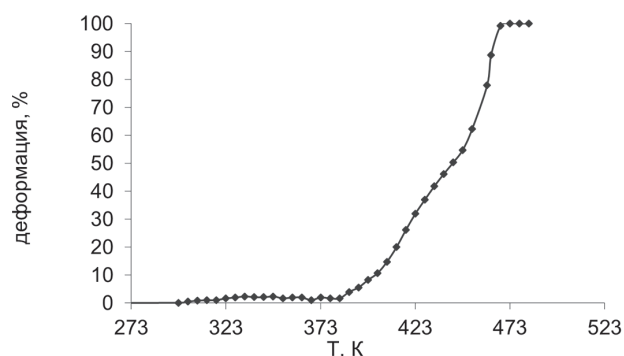


Рис. 6. Термомеханическая кривая полифениленэфирарилатоксимата ПЭАО.

Методом ДСК были определены температуры стеклования и плавления синтезированных нами ПЭФО и ПЭАО. Полученные результаты хорошо согласуются с термомеханическими и диэлектрическими данными. Следует отметить, что структурные переходы, предсказанные моделированием по методу инкрементов, согласуются в пределах 5% с данными ДСК и термомеханического анализа (см. табл. 2.)

Проведенные испытания на электрическую прочность на генераторе высоких напряжений БМВ-30-01 при комнатной температуре показали, что полиэфирформальоксимат и полиэфирарилатоксимат не проводят электрического тока даже при приложении к ним разности потенциалов в 3000 В, т.е. являются хорошими диэлектриками.

Таблица 2. Температуры стеклования и течения синтезированных полимеров, определенные различными способами.

Полимер	T_g , К			T_f , К		
	расч.	ТМ	ДСК	расч.	ТМ	ДСК
ПЭФО	368,21	371	365,2	470,11	451	452,7
ПЭАО	398,16	393	395,4	457,47	468	461,8

Проведенные диэлектрические испытания ПЭФО свидетельствуют о том, что в интервале температур 353–433 К проявляются два высокотемпературных дипольно-сегментальных релаксационных перехода (рис. 7), т.е. на фоне зависимости $\text{tg} \delta = f(T)$ появляются максимумы при $T = 368$ К и $T = 409$ К.

Для ПЭАО в интервале температур 430–470 К имеется один дипольно-сегментальный релаксационный переход (рис. 8), природа которого выясняется. Температура начала сквозной проводимости ПЭАО ≈ 470 К.

Сравнительный термический анализ ПЭФО и ПЭАО показал, что синтезированные нами полимеры обладают хорошей термической стойкостью. В частности, температура полной деструкции ПЭФО (рис. 9, таб. 3) на воздухе $T_d \approx 963 - 973$ К. В аргоне коксо-

вый остаток составил 45% при 998 К. В то же время, исследование термостойкости ПЭАО показало, что коксовый остаток на воздухе составил $\approx 5\%$, тогда как в аргоне коксовый остаток ПЭАО составил $\approx 48\%$ при 998 К (рис. 10, табл. 4).

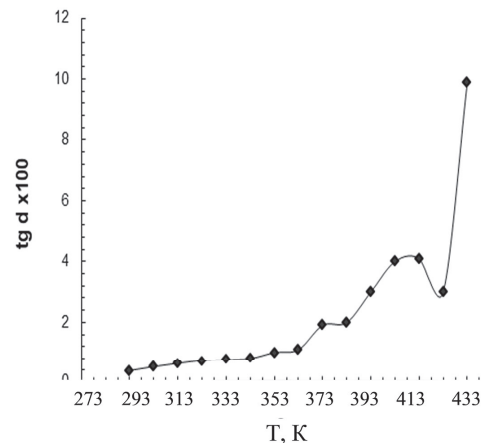


Рис. 7. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \delta$) для ПЭФО.

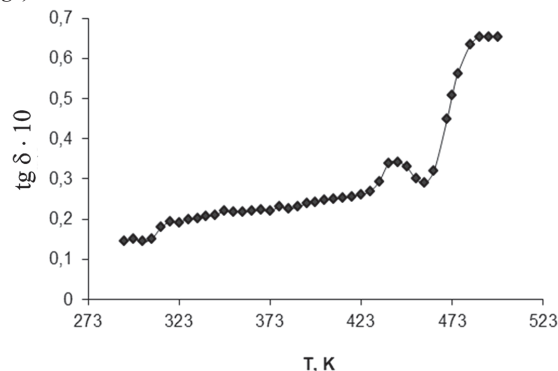


Рис. 8. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg} \delta$) для ПЭАО.

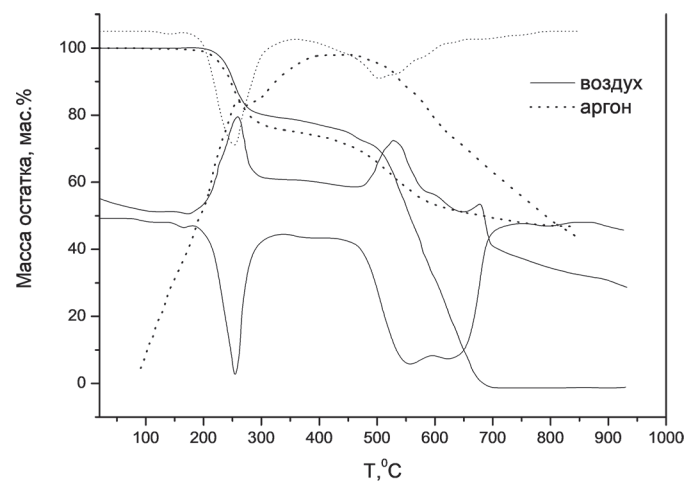


Рис. 9. Данные термического анализа (ТГ, ДТГ и ДТА) ПЭФО.

Таблица 3. Данные ТГА для полифениленэфирформальоксимата ПЭФО.

Среда	Потеря массы, % и температура, К				
	2%	10%	20%	50%	Коксовый остаток
Аргон	443	533	563	923	45% при 998 К
Воздух	443	533	583	833	—

Таблица 4. Данные ТГА для полифениленэфирарилатоксимата ПЭАО.

Среда	Потеря массы, % и температура, К				
	2%	10%	20%	50%	Коксовый остаток
Аргон	483	538	583	873	48% при 998 К
Воздух	458	523	573	823	5% при 998 К

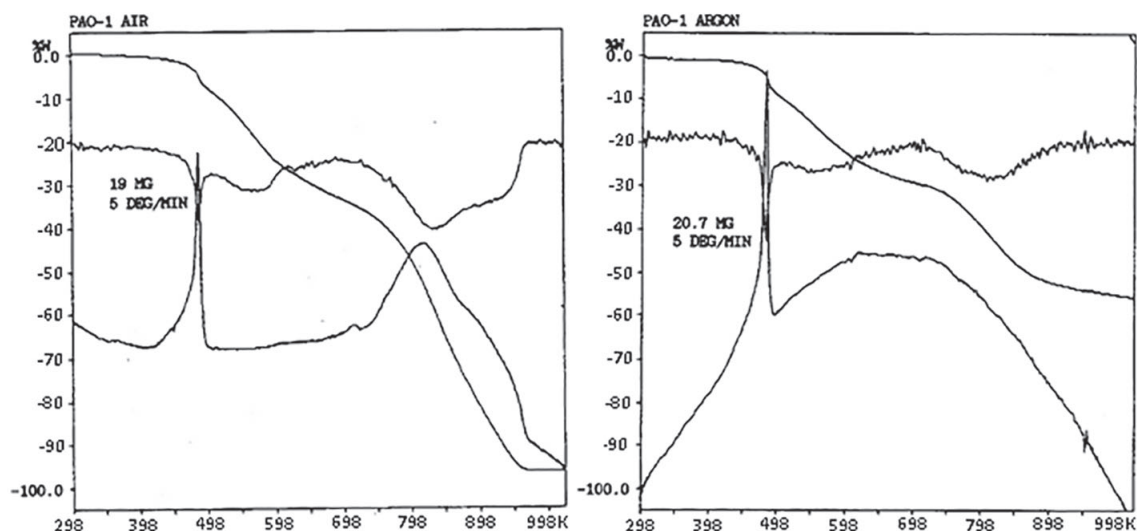


Рис. 10. Данные термического анализа ПЭАО на воздухе и в аргоне.

Таким образом, результаты проведенных физико-химических исследований указывают на то, что синтезированные нами полифениленэфирформальоксимат и полифениленэфирарилатоксимат устойчивы к воздействию агрессивных сред, являются хорошими электрическими изоляторами, обладают высокой термической стабильностью и хорошими диэлектрическими характеристиками. Полученные данные позволяют нам рекомендовать синтезированные полимеры как конструкционные материалы при изготовлении промышленных изделий различного назначения.

Литература

- Williams F.J., Hay A.S., Relles H.M., Carnahan J.S., Donahue P.E., Loucks G.R., Boulette B.M., Johnson D.S. The synthesis of aromatic polyformals. // New Monomers and Polym. Proc. Symp. Kansas City Miss. 13–15 Sept.1982. New York. London. – 1984. – P. 67–101.
- Polymer advances may have commercial impact – Chem. and Eng. News. – 1980, v. 60, №38, p. 37–40.
- Патент РФ №2223977. Полиформали и полиэфирформали и способ их получения / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Микитаев А.К., Хамукова О.С. БИ, 2004, №5.
- Полиарилатоксиматы, их физико-химические свойства и стабилизирующее влияние на полиалкилентерфталаты. // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», Нальчик, 2005, С. 88–92.
- Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. – 234 с.
- Коршак В.В., Виноградова С.В. Полиарилаты. М.: Наука. 1964. – 220 с.
- Аскадский А.А. Физико-химия полиарилатов. М.: Химия, 1968. – 185 с.
- Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. – 248 с.