

ной кислоты отфильтровывали от нерастворимых примесей, обесцвечивали при обработке активированным углем и после фильтрования от активированного угля добавляли к фильтрату раствор соляной кислоты до pH 5–6. Выпавшую о-бензоилбензойную кислоту отфильтровывали, промывали ее водой от остатков соляной кислоты и высушивали при 100°C,  $T_{\text{пл.}}$  125–126°C. Диоксан сушили над молекулярными ситами марки NaA и перегоняли,  $T_{\text{кип.}}$  100–101°C. В качестве катализатора использовали ZnCl<sub>2</sub> марки р.а. ACS фирмы Fluka без дополнительной очистки.

Ниже в качестве примера приводится характерная методика синтеза одного из новолаков.

#### *Синтез новолака на основе ДФ и фенола (новолак 2)*

К смеси 14,0 г (0,15 моль) фенола и 2,8 г (0,01 моль) ДФ добавляют 10,8 мл 30% формалина, содержащего 3,3 г (0,11 моль) формальдегида (мольное соотношение фенолов и формальдегида 1: 0,7), и 0,6 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную массу нагревают на водяной бане при 80–90°C в течение 1 часа 10 мин. Смолу многократно промывают горячей водой и сушат при 90–100°C. Выход соолигомера – 92,0%.  $T_{\text{разм.}}$  – 108–110°C. Соолигомер растворим в этаноле, ацетоне, тетрагидрофуране, диоксане, циклогексаноне. Содержание элементов, % : C – 74,8; H – 5,9.

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье спектрометре Tensor 37 (Bruker).

Термогравиметрические исследования проводили на приборе DERIVATOGRAPH-C, MOM, Венгрия при скорости нагревания 5°C/мин на воздухе на образцах массой ~20 мг.

Сшитые сополимеры получены методом горячего прессования. Условия: температура подтверждения новолаков 160–180°C, давление – 10 МПа, продолжительность прессования – 1 ч. Физико-механические характеристики стандартных образцов отверженных полимеров измеряли на приборе "Динстат" по стандартным методикам. Процент низкомолекулярных веществ, растворимых в ацетоне, определяли методом экстракции в аппарате Сокслетта в течение 2 ч.

#### **Литература**

- Мачуленко Л.Н., Сереева А.С., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Петровский П.В. Пласт. массы, 2009, № 12, С.37-41.
- Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.Н., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 399.
- Лачинов А.Н., Салазкин С.Н. Патент РФ № 2256967 20.07.2005 (Бюл. № 20).
- Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М. Химия, 1964, С. 425.
- Мачуленко Л.Н., Шитиков В.К., Нечаев А.И., Донецкая С.А., Комарова Л.И., Салазкин С.Н. Пласт. массы, 2013, № 9, С. 18.

УДК 564.48.01

## **Модификация синтетических и природных полимеров новыми модификаторами**

*Б.А. МУХАМЕДГАЛИЕВ, У.И. РУСТАМОВ, А.Ш. АТАШОВ, А.Ж. ХАБИБУЛЛАЕВ*

Ташкентский архитектурно строительный институт, Узбекистан  
bjd1962@mail.ru

В работе приведены результаты исследования по синтезу и разработке технологии получения фосфорсодержащих полимерных модификаторов на основе метакрилоилхлорида с фосфорсодержащими соединениями. Установлено, что фосфорсодержащий полимерный модификатор, как стабилизатор термодеструкции промышленных полимеров ПВХ и ПП, обладает высоким стабилизирующим эффектом.

*Ключевые слова:* термодеструкция, потеря массы, стабилизатор, модификатор, полимер, технология, мономер.

The paper presents the results of a study on the synthesis and development of a technology for the production of phosphorus-containing polymeric modifiers based on methacryloyl chloride with phosphorus-containing compounds. It is established that the phosphorus-containing polymeric modifier, as the stabilizer of the thermal destruction of industrial polymers of PVC and PP, has a high stabilizing effect.

*Keywords:* thermal destruction, mass loss, stabilizer, modifier, polymer, technology, monomer.

Непрерывный рост потребления полимерных материалов в различных отраслях промышленности выдвигает проблему о всемерном повышении экономичности, качества выпускаемых полимерных материалов, их долговечности и менее токсичности [1].

Одним из способов повышения качества полимерных изделий является термообработка. Если полимерные изделия конструкционного назначения подвергать термической обработке, то улучшаются их физико-механические свойства, стабилизируются геометрические размеры, что приводит к увеличению их срока службы. Это способствует к повышению качества продукции и долговечности изделий, последнее

равносильно увеличению выпуска полимерных материалов. На многих предприятиях термическая обработка производится серийно, она введена в технологический процесс.

Известно [2], что вследствие наличия дефектов свойства реальных кристаллов значительно отличаются от идеальных. Имеющиеся в материалах микродефекты под воздействием теплового движения могут залечиваться. У нетермообработанного полимера прочность уменьшается с увеличением количества дефектов в единице объема материала. В результате термообработки в минеральном масле марки МС-20 прочность материала улучшается и незначительно зависит от количества дефектов.

Несмотря на бурное развитие производства синтетических полимеров, пластических масс и композиционных материалов на их основе ощущается недостаток в функциональных материалах, обладающих комплексом ценных свойств. Наиболее перспективными высокомолекулярными соединениями такого типа являются полимеры, содержащие в своем составе фосфор- и азотсодержащие функциональные группы [3].

В этом плане, нами проведены исследования по синтезу и разработке технологии получения фосфорсодержащих полимеров на основе метакрилоилхлорида (МАХ) с фосфорсодержащими соединениями, полученными на основе фосфоритов Центральных Кизилкумов, т.к. из литературы известно, что метакрилоилхлорид легко вступает в реакцию электрофильного замещения с такими электроположительными центрами, как азот и фосфор. Последнее и предопределило возможность исследовать поведение метакрилоилхлорида в реакциях электрофильного замещения с вышеуказанными соединениями, с целью получения высокомолекулярных соединений и полиолов, и возможности применения их в качестве модификаторов к полимерным материалам.

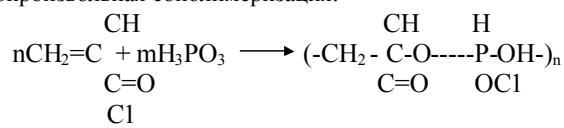
Первоначально фосфор получали из фосфата кальция, извлекаемого из фосфоритов, восстановителем при этом является кокс С, шлакообразователем – кварц или кварцевый песок  $\text{SiO}_2$ .

Образующийся СО и парообразный фосфор удаляли из реакционной системы, они поступали в холодильник с водой, где фосфор оседает в виде белого фосфора.

Оксид фосфора (Ш) получали при медленном окислении фосфора с недостатком кислорода. Полученный оксид фосфора (Ш), представляет собой белое кристаллическое вещество, растворяя его в воде получали фосфористую кислоту (ФК).

Самопроизвольную сополимеризацию метакрилоилхлорида с фосфористой кислотой осуществляли в массе и растворе. В ампулу помещали определенное количество исходных компонентов и реакционную смесь в замороженном виде обезгаживали в глубоком вакууме и запаивали. Затем ампулу погружали в термостат ( $T = 303\text{--}333 \pm 0,02$  К) и вскрывали через определенный промежуток времени. Полученный продукт обрабатывали этанолом и осаждали в серном эфире, после чего сушили в вакууме до постоянной массы.

Обнаружено, что при смешении метакрилоилхлорида с фосфористой кислотой, как в массе, так и в среде органических растворителей в широком интервале температуры, образуются высокомолекулярные вещества, которые не содержат свободных молекул мономеров, т.е. происходит необратимая самопроизвольная сополимеризация:



Результаты ИК-, ПМР- и УФ-спектроскопических исследований и элементного анализа, потенциометрического титрования свидетельствуют о том, что полученные продукты являются линейным полимером.

Для выяснения характера взаимодействия фосфористой кислоты с вышеуказанным мономером были исследованы УФ-, ИК-спектры исходных и конечных продуктов, а также ПМР-спектры исходных соединений.

ИК-спектрографическим исследованием установлено наличие поглощения при частотах 760–730, 1100, 1400, 1500, 1965  $\text{cm}^{-1}$  характерное для C–O–P связей, а также валентное колебание гидроксильных групп при частотах 2500, 3020  $\text{cm}^{-1}$ . Выявлено также, что в ИК-спектре сополимера, полученного на основе взаимодействия фосфористой кислоты с МАХ, по-

лоса, отвечающая валентным колебаниям C–Cl связи, смешена в низкочастотную область до 1350  $\text{cm}^{-1}$ , по сравнению с таковой в спектре отхода. Валентное колебание C–Cl– связь (850–800  $\text{cm}^{-1}$ ), относящейся к группе МАХ, исчезает за счет образования новой химической OH-связи в области 2500 и 3020  $\text{cm}^{-1}$ . При этом, также образуются новые интенсивные полосы поглощения в области 1050–1100  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к ассиметричным колебаниям эфирной связи (–C–O–P–) (1250, 930  $\text{cm}^{-1}$ ).

Для качественной оценки и характеристики был использован также метод ПМР-спектроскопии высокого разрешения в растворе дейтерированного метанола. Наличие кватернизованных молекул в структуре полимера было доказано также снятием УФ-спектров. Так, в области 350 нм имеются полосы поглощения, свидетельствующие об образовании полимерной цепи.

Установлено, что эффективные ингибиторы радикальной полимеризации, такие как гидрохинон, кислород воздуха, стабильные имооксильные радикалы, не оказывают на скорость сополимеризации никакого влияния, что указывает на нерадикальный характер процесса.

Исследование влияния температуры на скорость взаимодействия фосфористой кислоты с метакрилоилхлоридом показало, что повышение ее на 10°C увеличивает скорость процесса в 3 раза и ее зависимость от обратного значения температуры полностью подчиняется уравнению Аррениуса. Для экспериментальной проверки кинетической схемы были исследованы закономерности процесса взаимодействия МАХ с фосфористой кислотой.

Итак, на основании кинетических данных процесса взаимодействия МАХ с фосфористой кислотой были определены порядки реакции по компонентам, которые оказались равными 1,1 и 0,9 соответственно, а также общий порядок реакции равный 2,0. Уравнение суммарной скорости сополимеризации МАХ с фосфористой кислотой описывается классическим уравнением.

Таким образом, на основании кинетических, спектральных и химических методов анализа исследована реакция спонтанной сополимеризации метакрилоилхлорида с фосфористой кислотой, полученной на основе фосфоритов Центральных Кизилкумов, установлена самопроизвольность процесса сополимеризации, позволяющая получить сополимеры с регулярной структурой.

Далее представляло интерес исследовать синтезированный сополимер на основе взаимодействия МАХ с фосфористой кислотой в качестве стабилизатора при термоокислительной деструкции поливинилхлорида и полипропилена [4].

Исследование термических свойств стабилизованных и нестабилизованных образцов поливинилхлорида (марка С-70) и полипропилена (ПП средней степени кристалличности, молекулярная масса 100000) проводили методом динамического термогравиметрического анализа на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей, со скоростью нагрева 5°/мин.

Полимерный модификатор вводили известным способом [5]. Результаты проведенных испытаний представлены на рис. 1.

По данным термогравиметрического анализа, начало деструкции поливинилхлорида (ПВХ) и полипропилена (ПП), стабилизованных фосфорсодержащим полимером, сдвигается в область более высоких температур по сравнению с нестабилизованными образцами.

Судя по кривым (рис. 1. а и б) при 523К потеря массы нестабилизированного ПВХ и ПП соответствует 76% и 54%, а у стабилизованных 0,5%-ным полимерным стабилизато-

Таблица 1. Влияние типа и содержания стабилизатора на скорость деструкции поливинилхлорида.

НН п/п	Стабилизатор	Содержание стабилизатора, масс. ч.	Скорость деструкции (в % мин.) при температуре, К			
			443	473	493	523
1	Без стабилизатора	0	2,50	3,15	3,85	3,90
2	Фосфорсодержащий сополимер	0,5	0,76	1,15	1,28	1,50
		1,0	0,17	0,45	1,70	1,00
		2,0	0,40	0,90	1,10	1,30
		3,0	0,45	0,90	1,15	1,35
3	Смесь стеарат Ca + ТФФ	1,0	0,35	0,90	1,20	1,60
4	Стеарат Ca	1,0	1,60	2,20	2,90	3,15

ром образцов при той же температуре – 36% и 22% соответственно. Увеличение количества полимерного стабилизатора до 1% уменьшает потерю массы до 23% в случае стабилизированного ПВХ, и до 17% – в случае стабилизированного ПП. Такое резкое уменьшение потери массы объясняется равномерным распределением высокомолекулярного стабилизатора по всей длине макромолекулы защищаемого полимера и неспособностью к миграции на поверхность материала. Кроме того, достижение такого эффекта при применении фосфорсодержащего полимерного стабилизатора не требует введения дополнительных добавок, которое обычно необходимо при стабилизации промышленных полимеров низкомолекулярными фосфорсодержащими соединениями, а также введения дополнительных ингибиторов горения для улучшения огнестойкости полимерных композиций.

Ингибирование высокомолекулярным фосфорсодержащим стабилизатором термоокислительной деструкции ПВХ и ПП, в первую очередь, протекает за счет обрыва кинетических цепей окисления (главным образом, обменных реакций с активными радикалами и образованием при этом менее активных) и безрадикального восстановления гидроперекисей.

Известно [5], что алифатические фосфорсодержащие соединения взаимодействуют с гидроперекисями со значительно большими скоростями, чем ароматические, тем не менее, наиболее эффективными ингибиторами окисления являются ароматические фосфорсодержащие соединения, особенно алкилированные в ядро. Эта их способность обусловлена, по-видимому, крайней неустойчивостью промежуточных фосфорильных радикалов, образующихся при взаимодействии полимерного фосфорсодержащего стабилизатора со свободными алcoxирадикалами, которые распадаются с образованием уже более устойчивых вторичных феноксильных радикалов – сильных агентов обрыва цепей. Наличие ароматических заместителей (фенильные группировки) повышает эффективность ингибирования окисления промышленных полимеров.

Термогравиметрический анализ образцов показал (табл. 1), что при использовании 1 масс.ч. фосфорсодержащего полимера скорость деструкции ПВХ снижается в 5 и 2 раза по сравнению со скоростью деструкции ПВХ, стабилизирован-

ного стеаратом кальция и смесью трифенилfosфина со стеаратом кальция соответственно.

Полученные экспериментальные данные, свидетельствующие о высокой активности синтезированного фосфорсодержащего полимера, по-видимому, объясняются более высокой термостабильностью полимерного стабилизатора по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Итак, в реальных условиях многообразие промежуточных реагентов, возникающих при термоокислительной деструкции ПВХ, обуславливает для полимерного фосфорсодержащего сополимера множественность и разнотипность механизмов реакции, ответственных за стабилизацию ПВХ, с преобладанием, пожалуй, взаимодействия фосфорсодержащего полимера с карбоксильными группировками.

Таким образом, установлено, что фосфорсодержащий сополимер, полученный при взаимодействии метакрилоилхлорида с фосфористой кислотой, как стабилизатор термодеструкции промышленных полимеров ПВХ и ПП, обладает высоким стабилизирующим эффектом.

Введение до 3,0 масс.ч фосфорсодержащего сополимера в состав пластмасс и стеклопластиков позволяет повысить значение кислородного индекса у последних с 18,0 % до 26,6%.

Установлено, что фосфорсодержащие сополимеры оказывают влияние на процесс термоокислительной деструкции в основном на первых трех стадиях, предотвращая разогрев до высоких температур, вызывая дегидратацию, что приводит к карбонизации и ускоряет коксование. При этом на поверхности материала формируется защитный слой (полифосфорной кислоты и угольный слой), который снижает доступ кислорода к внутренним слоям материала.

Выявлено, что при горении огнезащищенных образцов полимеров проявляется фосфор-галоидный синергизм, что также имеет немаловажное значение при ингибировании горения материалов. Синергизм фосфора и галоида проявляется в увеличении скорости диффузии и концентрации частиц в поверхностной или предпламенной зоне, а также в ускорении карбонизации и коксования при малом содержании антиприренов.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют рекомендовать синтезированные нами фосфорсо-

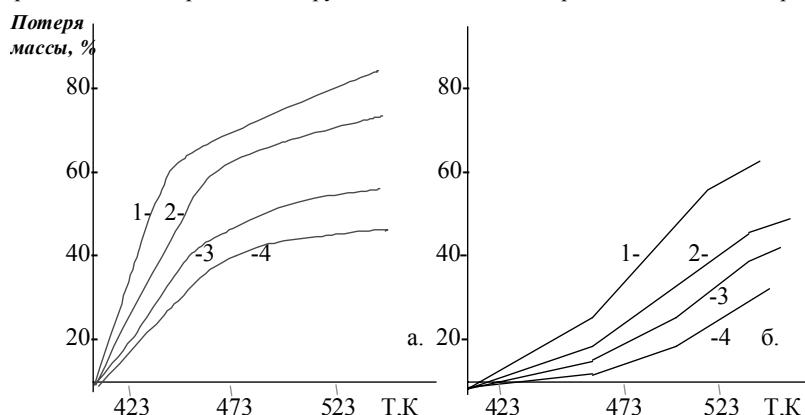


Рис. 1. Потеря массы ПВХ (а) и полипропилена (б) в зависимости от температуры.  
Количество фосфорсодержащего полимера,  
%: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5 в.ч.

держащие 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 защищающей композиции, хорошей совместимостью, отсутствием негативных явлений, характерных низкомолекулярным антиприемам.

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-междунар. 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. конференц. - 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

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

ФГБОУВПО "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-temperatured method of polycondensation were obtained aromatic polyethersulphokethones. Physical and chemical properties of polymers are investigated.

**Keywords:** oligoester sulphones, polycondensation, polyethersulphokethones, heat-resistance, fire-resistance.

Полиэфирсульфоны и полиэфиркетоны являются одними из наиболее перспективных конструкционных 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 диокси-соединений и дигалогенидов 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 диокси-соединения использован 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этilen, содержащий дихлорэтilenовую группу, а в качестве дигалогенидов – "-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-*n*C-2) со степенями конденсации *n* = 1, 5, 10 и 20 получены в диполярном аprotонном растворителе – диметилсульфокисиде при 180°C в течение 6 часов после образования дифенолятов. Схему получения олигомеров можно представить следующим образом: