DOI: 10.17117/na.2015.10.03.375

<http://ucom.ru/doc/na.2015.10.03.375.pdf>

Поступила (Received): 20.10.2015

**Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И.,
Хараев А.М., Бажев А.З., Цокиева Х.З.
Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиров**

**Bazheva R.Ch., Inarkieva Z.I.,
Kharaev A.M., Bazhev A.Z., Tsokieva Kh.Z.
Synthesis and properties of aromatic block copolymers**

Синтезированы блок-сополиэфирсульфоны с использованием заранее полученных олигоэфиров на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и 1,1-дихлор-2,2-(ди-4-хлорфенил)этилена и олигосульфонов на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона в сочетании с эквимольной смесью дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот и изучены их основные свойства

Ключевые слова: блок-сополиэфир, олигомер, поликонденсация, термостойкость, огнестойкость

Oligomers of various composition and structure were synthesized. Simple and complex aromatic block copolyethers of constructional and film purpose were obtained by various methods of polycondensation. Physical and chemical properties of obtained block copolyethers were studied

Key words: block polyether, oligomer, polycondensation, thermal resistance, fire resistance

Бажева Рима Чамаловна

Доктор химических наук, профессор
Кабардино-Балкарский государственный
университет
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Bazheva Rima Chamalovna

Doctor of Chemical Sciences, Professor
Kabardino-Balkarian state university
Nalchik, Chernyshevskogo st., 173

Инаркиева Зарета Идрисовна

Соискатель
Кабардино-Балкарский государственный
университет
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Inarkieva Zareta Idrisovna

Applicant
Kabardino-Balkarian state university
Nalchik, Chernyshevskogo st., 173

Хараев Арсен Мухамедович

Доктор химических наук, профессор
Кабардино-Балкарский государственный
университет
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Kharaev Arsen Mukhamedovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor
Kabardino-Balkarian state university
Nalchik, Chernyshevskogo st., 173

Бажев Арсен Зурабиевич

Кандидат педагогических наук, доцент
Кабардино-Балкарский государственный
университет
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Bazhev Arsen Zurabievich

Candidate of Pedagogic Sciences, Associate Professor
Kabardino-Balkarian state university
Nalchik, Chernyshevskogo st., 173

Цокиева Хяди Закреевна

Магистр

Кабардино-Балкарский государственный
университет

г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Tsokieva Khyadi Zakreevna

Master

Kabardino-Balkarian state university
Nalchik, Chernyshevskogo st., 173

Сочетание уникальных свойств различных классов полимеров возможно получением последних с использованием двух и более олигомеров различного состава и строения, варьируя процентное содержание остатков олигомеров нужного строения представляется возможным сочетать в блок-сополимерах интересующие нас характеристики и одновременно исключить некоторые недостатки того или иного класса полимеров. Такой подход к синтезу полимеров позволяет, в частности, повысить тепло- и термостойкость, улучшить литевые качества полимера, придать материалу высокую огнестойкость, создать структуры, способные к самоотверждению или к термоотверждению и т.д.

Синтезированы блок-сополиэфирсульфоны с использованием заранее полученных олигоэфиров на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и 1,1-дихлор-2,2-(ди-4-хлорфенил)этилена и олигосульфонов на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона в сочетании с эквивалентной смесью дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот. Методы синтеза и основные характеристики олигомеров и некоторых полимеров на их основе подробно описаны в ранее опубликованных работах [1-5].

Синтез блок-сополиэфирсульфонов проводили методом акцепторно-каталитической поликонденсации в среде 1,2-дихлорэтана с использованием триэтиламина в качестве катализатора и акцептора HCl по следующей схеме:

Значения приведенной вязкости блок-сополиэфиров лежат в пределах 0,8 -1,7 дл/г. Выходы количественные. Эти показатели вместе с данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и турбидиметрического титрования свидетельствуют о полноте протекания реакции поликонденсации между олиго-

мерами и дихлорангидридами фталевых кислот в выбранных условиях. Наличие на кривых турбидиметрического титрования растворов блок-сополиэфиров одного максимума подтверждает образование блок-сополимеров, а не смеси гомополимеров.

Синтезированные блок-сополиэфиры хорошо растворимы в хлорированных органических растворителях, из которых методом полива образуют прозрачные, прочные и гибкие пленки.

В таблице даны некоторые термические характеристики синтезированных блок-сополиэфиров.

Таблица 1. Свойства полиэфирсульфонов

БСП на основе:		Т _{ст.} °C	Т _{тек.} °C	δ _p МПа	ε _p %	КИ, %	ТГА, °C		
							2%	10%	50%
ОЭ-1Д	ОС-1Д	196	247	78,1	17,3	29,5	391	444	581
ОЭ-10Д	ОС-10Д	184	219	81,4	15,5	31,5	398	460	590
ОЭ-20Д	ОС-20Д	170	215	84,2	11,9	33,0	410	498	600

Исследование термомеханических свойств полиэфиров показало, что для блок-сополиэфиров повышение степени конденсации исходных олигомеров приводит к понижению значений Т_с и Т_{тек}. Температура стеклования полимеров лежат в области 170-196°С, температура текучести 215-247°С.

Полученные ненасыщенные блок-сополиэфиры обладают высокой термоокислительной стойкостью. Она, в первую очередь, связана с ароматической структурой полиэфиров. Термостойкость для всех блок-сополиэфиров проявляют тенденцию к росту с удлинением исходных олигомеров. Такое повышение термической устойчивости объясняется тем, что с ростом длины ОЭ и ОС в полиэфирах становится все меньше непрочных сложноэфирных связей и по своим свойствам более близкими к полисульфону, а последние, как известно, обладают высокой термической устойчивостью.

Исследования деформационно-прочностных характеристик показало, что все синтезированные блок-сополиэфиры характеризуются высокими показателями разрывной прочности и относительного удлинения. Значения δ_p колеблются в пределах 78,1-84,2 МПа. Причем, удлинение исходных олигомеров существенно не влияет на данную характеристику.

На повышение термоокислительной устойчивости блок-сополиэфиров положительно влияет наличие в макроцепи дихлорэтиленовой группы с ненасыщенной связью. Последнее способствует образованию сшитых структур. С целью подтверждения процесса термического структурирования ненасыщенных блок-сополиэфиров по месту двойной связи была исследована кинетика структурирования на образцах при изменении времени структурирования при постоянной температуре 200°С и при изменении температуры от 200°С до 350°С при постоянной временной экспозиции 30 мин. В качестве объекта исследования был выбран полиэфир на основе ОЭ-20Д и ОК-20Д. Измерения проводились на ИК-Фурье-спектрометре в диапазоне 1100-800 см⁻¹. Процесс структурирования контролировали по интенсивности полосы поглощения в

области 980 см^{-1} , соответствующей двойной связи в группе $>\text{C}=\text{CCl}_2$. В качестве стандарта использовали полосу поглощения в области 900 см^{-1} , относящуюся к двойной связи ароматического кольца.

При времени выдержки до четырех часов наблюдается резкое уменьшение I/I_0 , после чего кривая выходит на насыщение. Это свидетельствует о раскрытии двойных связей и образовании блок-сополиэфира сетчатой структуры.

Полученные полиэфирсульфоны характеризуются высокими показателями кислородного индекса (29,5-33%), при контакте с пламенем обугливаются по поверхности. Причем образующийся слой угля, по-видимому, действует как барьер, замедляя выделение газообразных продуктов пиролиза. Блок-сополиэфиры на пламени горят, но не поддерживают горение. При горении они не образуют капель воспламенения, т.е. блок-сополиэфиры не являются вторичными источниками воспламенения.

Список используемых источников:

1. Бажева Р.Ч. Ароматические олигоэфиры и сополиэфиры, содержащие дихлорэтиленовые, кетонные и другие группы в основной цепи. Дис. ...д.х.н. Нальчик, 2010. 317 с.
2. Barokova E.B., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M. Oligosulphones on the basis of 1,1-Dichlor-2,2-di(4-oxyphenyl)-Ethylene and 4,4'-dichlorodiphenyl-sulphone obtained by high-temperature polycondensation. J. of the Ttibological Association. V. 16, № 2. 2010. P. 284-287.
3. Патент РФ 2327710. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Барокова Е.Б. и др. Галогенсодержащие олигоэфирсульфоны и способ их получения. Опубл. 27.06.2008. Бюл.18.
4. Патент РФ 2445304. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Хараева Р.А. и др. Галогенсодержащие простые ароматические олигоэфиры. Опубл. 20.03.2012. Бюл. 8.
5. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В. и др. Синтез полиэфиров на основе олигосульфонов, содержащих дихлорэтиленовую группу // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2014. Т. IV. № 6. С. 62-68.

© 2015, Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Хараев А.М.,
Бажев А.З., Цокиева Х.З.
Синтез и свойства ненасыщенных блок-
сополиэфиров

© 2015, Bazheva R.Ch., Inarkieva Z.I., Kharaev A.M.,
Bazhev A.Z., Tsokieva Kh.Z.
Synthesis and properties of aromatic block
copolymers