DOI: 10.17117/na.2015.10.03.385

Поступила (Received): 20.10.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.10.03.385.pdf>

**Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Казанчева Ф.К.,
Фаргиева Х.И., Бабгоева А.Г. Борсова З.З.
Модифицированные ароматические полиэфиры**

**Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Kazancheva F.K.,
Fargieva Kh.I., Babgoeva A.G., Borsova Z.Z.
Modified aromatic copolyesters**

Химической модификацией ароматических полиарилатов получены сополиэфиры на основе хлорангидрида 3,5-дибром-п-гидроксibenзойной кислоты. Определены оптимальные условия синтеза, изучены строения и основные свойства синтезированных полимеров. Полученные полиэфиры обладают высокими значениями тепло-, термо- и огнестойкости

Ключевые слова: полиэфиры, механические свойства, термические свойства, добавки

Хараев Арсен Мухамедович

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

Бажева Рима Чамаловна

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

Казанчева Фатимат Крымовна

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

Фаргиева Хава Исмаиловна

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

Aromatic polyesters based on diphenylolpropane and a modifier agent named as 3,5-dibromophydroxybenzoic acid (p-HBA) were synthesized by acceptor-catalyses polycondensation method. During the synthesis, equimolar mixtures of chloranyhydrides of isophthalic and terephthalic acids were used

Key words: polyesters, mechanical properties, thermal properties, additives

Kharaev Arsen Mukhamedovich

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

Bazheva Rima Chamalovna

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

Kazancheva Fatimat Krimovna

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

Fargieva Khava Ismailovna

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

Бабгоева Алена Гисовна

Магистр

Кабардино-Балкарский государственный
университет

г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Babgoeva Alena Gisovna

Master

Kabardino-Balkarian state university
Nalchik, Chernyshevskogo st., 173**Борсова Зейнаб Заурбековна**

Магистр

Кабардино-Балкарский государственный
университет

г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Borsova Zeinab Zaurbekovna

Master

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

Полимеры, полученные на основе *n*-гидроксibenзойной кислоты (*n*-ГБК), характеризуются высокими значениями термических и диэлектрических характеристик. Введение галогена в молекулу *n*-ГБК повышает ее огнезащищенность. Поэтому представлял интерес использовать бромированное производное данной кислоты в качестве одного из мономеров при синтезе сополиэфиров.

В данной работе представлены результаты исследования закономерностей акцепторно-каталитической поликонденсации при синтезе сополиэфиров на основе хлорангидрида 3,5-дibром-*n*-гидроксibenзойной кислоты. Исследовано влияние различных параметров на приведенную вязкость и выход сополиэфира на основе фенолфталеина и смеси хлорангидридов изо- и терефталевой кислот (50:50% масс.) с 10% содержанием хлорангидрида 3,5-дibром-*n*-гидроксibenзойной кислоты.

Реакционная способность хлорангидрида 3,5-дibром-*n*-гидроксibenзойной кислоты определяется электронно-акцепторными заместителями, расположенными в *o*-положении по отношению к гидроксильной группе. Наличие атомов брома понижает реакционную способность гидроксильной группы из-за стерического влияния, а также за счет возможного образования слабой водородной связи между атомами брома и водорода гидроксильной группы.

Учитывая это, для более полного использования в реакции модифицирующей добавки – хлорангидрида 3,5-дibром-*n*-гидроксibenзойной кислоты, поликонденсацию проводили в две стадии, каждая из которых продолжалась 1 час.

В результате проведенных исследований определены оптимальные условия для получения модифицированных сополиэфиров: растворитель – дихлорэтан, температура реакции 20°C, время синтеза 2 часа, концентрация раствора 0,5 моль/л, количество триэтиламина эквимолярно количеству имеющихся гидроксильных групп.

С учетом найденных закономерностей были синтезированы сополиэфиры различного состава, представляющие собой модификации полиэфиров на основе фенолфталеина, содержащих от 1 до 20 мол.% остатков сомономерной модифицирующей 3,5-дibром-*n*-гидроксibenзойной кислоты от общего количества фенолфталеина.

Реакция протекает по схеме:

Максимальные значения разрушающего напряжения характерны полиэфирам с содержанием модификатора 5 и 10 мол.% (таблица). Некоторое повышение прочности с введением модифицирующего агента, вероятно, связано с упорядочением структуры макромолекул за счет межмолекулярного взаимодействия, вызванного полярными атомами брома. Снижение величины относительного удлинения при деформации для образцов, содержащих более 10 мол.% модификатора связано с тем, что с повышением жесткости макромолекул сокращается средняя длина цепей вне кристаллических образований, по мере приближения к величине длины сегмента эластичность полимерных цепей снижается. Кристалличность модифицированных сополимеров косвенно подтверждается значением модуля упругости. По мере увеличения содержания звеньев хлорангидрида 3,5-дибром-п-гидроксибензойной кислоты от 1 до 10 мол.% модуль упругости увеличивается, что служит доказательством большей тенденции к кристаллизации.

Таблица 2. Некоторые свойства модифицированных полиэфиров

Содержание п-ГБК, мол.%	Разрывная прочность		ε_p , %	E, ГПа	Потеря массы, °C			КИ, %
	$\sigma_{\text{ист.}}$, МПа	$\sigma_{\text{усл.}}$, МПа			T _{2%}	T _{10%}	T _{50%}	
1	108,0	85,0	10,4	5,7	402	450	550	31,3
5	110,0	100,0	13,6	6,1	400	450	550	37,1
10	115,0	106,0	12,5	8,6	424	472	555	45,7
20	101,0	90,0	12,1	5,2	370	420	520	47,7

Результаты термогравиметрического анализа показали, что наличие остатков данного модификатора способствует повышению температуры термоокислительной деструкции (табл.). Максимальная температура разложения соответствует 10 мол.% содержания модифицирующей добавки. Такое повышение термической стойкости модифицированных сополиэфиров на основе фенолфталеина можно объяснить упорядочением надмолекулярной структуры за счет введения в полимерную цепь дополнительного ароматического кольца, содержащего гидроксильную группу в пара-положении, что способствует образованию прямой жесткой цепи с большей длиной. Кроме того, полярные атомы брома, очевидно, проявляют стабилизирующий эффект, который заключается в ингибировании цепных реакций разложения за счет разрушения образующихся перекисей и дезактивации свободных радикалов.

Модифицированные полиэфиры при горении не образуют капель воспламенения, т.е. не являются вторичными источниками воспламенения.

Анализ результатов огнестойкости синтезированных полиэфиров показал, что значения кислородного индекса (КИ) повышаются по мере увеличения содержания в полимерной цепи звеньев хлорангидрида 3,5-дибром-*n*-гидроксibenзойной кислоты. Резкий рост КИ полиэфиров наблюдается только до 60 мол.% содержания ингибирующей добавки, стабилизируясь в дальнейшем. Все синтезированные полиэфиры достаточно устойчивы в разбавленных растворах кислот и щелочей.

Таким образом, полиэфиры, модифицированные хлорангидридом 3,5-дибром-*n*-гидроксibenзойной кислоты, являются термо- и огнестойкими высокопрочными полимерами, которые могут найти применение в различных отраслях промышленности в качестве негорючих конструкционных полимерных материалов.

Список используемых источников:

1. Sedat Ozden, Charayev A. M., Bazheva R.Ch. Synthesis and modification of aromatic polyesters with chloroacetyl 3,5-dibromo-*p*-hydroxybenzoic acid. // J. of Appl. Pol. Sci. Vol. 111, I. 4. 2009. P. 1755-1762.
2. Kharaev A.M. Mikitaev A.K., Bazheva R.Ch., Khasbulatova Z.S. Modified aromatic copolyesters. // International Polymer Science and Technology. Vol. 36. №10. 2009. P. 17-21.
3. Хараев А.М., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч. и др. Модифицированные огнестойкие ароматические полиэфиры. Химическая промышленность сегодня. № 8. 2006. С. 24-28.
4. Kharaev A., Shaov A., Bazheva R. The Synthesis and Stabilization of Polymers // Saarbrücken, Deutschland. Германия Palmarium Academic Publishing.