DOI: 10.17117/na.2015.11.04.175

Поступила (Received): 24.11.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.11.04.175.pdf>

Альмова О.Х., Дадова А.Р., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Ароматические олигоэфиры. Синтез и свойства

Almova O.Kh., Dadova A.R., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M.
Synthesis of aromatic olygoethers and properties

Синтезированы ароматические олигоэфиры на основе 1,1-дихлор-2,2-(ди-4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-(ди-4-хлорфенил)этилена. Изучен механизм реакции

Ключевые слова: олигомер, степень конденсации, диметилсульфоксид, 1,1-дихлор-2,2-(ди-4-оксифенил)этилена, 1,1-дихлор-2,2-(ди-4-хлорфенил)этилена

Альмова Оксана Хусеновна

Магистр

Кабардино-Балкарский государственный университет

г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Дадова Алима Руслановна

Магистр

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

Хараев Арсен Мухамедович

Доктор химических наук, профессор

Кабардино-Балкарский государственный университет

г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Aromatic olygoesters based on 1,1-dichloro-2,2- (di-4-hydroxyphenyl) ethylene and 1,1-dichloro-2,2- (di-4-chlorophenyl) ethylene are synthesized. The reaction mechanism was studied

Key words: oligomer, degree of polycondensation, dimethyl sulfoxide 1,1-dichloro-2,2- (di-4-hydroxyphenyl) ethylene 1,1-dichloro-2,2- (di-4-chlorophenyl) ethylene

Almova Oksana Khusenovna

Master

Kabardino-Balkarian state university

Nalchik, Chernyshevskogo st., 173

Dadova Alima Ruslanovna

Master

Kabardino-Balkarian state university

Nalchik, Chernyshevskogo st., 173

Bazheva Rima Chamalovna

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Kabardino-Balkarian state university

Nalchik, Chernyshevskogo st., 173

Kharaev Arsen Mukhamedovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Kabardino-Balkarian state university

Nalchik, Chernyshevskogo st., 173

Полимерные материалы находят широкое применение практически во всех областях техники. Современное развитие отраслей народного хозяйства предъявляет жесткие требования к существующим полимерным материалам, а также требует создания новых материалов часто с необычным комплексом свойств. Для достижения таких результатов часто используют сополимеры и

длок-сополимеры. Блок-сополимеры получают путем предварительного синтеза олигомеров различного состава и строения с последующим введением в структуру полимера этих олигомеров. В этом случае можно получить блок-сополимеры, характеризующиеся сочетанием необходимых свойств различных классов и типов полимеров.

В данной работе приводятся результаты создания ароматических олигоэфиров на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (С-2) и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена (ДДЕ). Перспективность использования данных мономеров к настоящему времени не вызывает сомнений [1-3]. Использование ненасыщенных галогенсодержащих мономеров, к которым относятся 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена, придаст полимеру повышенную огне- и химстойкость.

При синтезе реакционноспособных олигомеров специфической задачей является не только получение макромолекул нужной структуры и молекулярной массы, но и обеспечение образования на концах макромолекулы заданного числа функциональных групп.

Сразу оговоримся, что соотношения реагирующих веществ (бисфенола и галогенпроизводного) брали исходя из теоретически рассчитанного количества, в зависимости от заданной степени конденсации. Во всех случаях количество бисфенола на 1 моль больше количества соответствующего дигалогенпроизводного, что объясняется поставленной изначально целью – получение олигомеров с реакционноспособными концевыми гидроксидными (феноксидными) группами.

Среди прочих факторов, влияющих на процесс образования олигомера нужной структуры, является природа растворителя. В нашей работе мы использовали диметилсульфоксид (ДМСО).

Этот растворитель является широко используемым, достаточно доступным и относительно дешевым (получают простым окислением диметилсульфида, отхода целлюлозно-бумажной промышленности). ДМСО отвечает всему комплексу требований: растворяет оба исходных вещества в безводной среде (одно из главных требований), обеспечивает высокую скорость поликонденсации за счет перевода дифеноксидного аниона в высокоактивное состояние, растворяет образующийся олигомер и делает процесс необратимым, поскольку такие соли, как NaCl, KCl, NaF и KF практически полностью нерастворимы в безводном ДМСО и выпадают из раствора в осадок. Кроме того, вследствие хорошей растворимости ДМСО в воде, достаточно простым является выделение и очистка олигомера путем высаживания его в воду и последующей его отмывки водой. Немаловажным является также относительная безвредность ДМСО для здоровья человека по сравнению с большинством других апротонных диполярных растворителей.

Наличие в реакционной среде инертных неполярных растворителей (хлорбензола, толуола, бензола) не оказывает существенного влияния на ход процесса. Эти растворители часто вводят в реакционную систему для удаления из нее следов воды: они отгоняются с водой в виде азеотропы. В качестве такого

растворителя при синтезе олигоэфиров, олигокетонов, олигосульфонов в работе использовали толуол. Он легко уходит из реакционной массы, кроме того, использование толуола технологически более выгодно и удобно, чем остальные.

При получении вышеперечисленных олигомеров реакцией нуклеофильного замещения обязательным условием протекания процесса является химическое превращение –ОН групп бисфенолов в О⁻ группы под действием различных оснований, т.е. получение дифенолятов.

При использовании гидроксидов щелочных металлов необходимо их применять в строго эквимольном количестве и вводить в реакционную массу в виде концентрированных растворов.

Рассматривая вопрос о влиянии избытка или недостатка щелочи по отношению к ее эквимолекулярному количеству, следует предусмотреть несколько возможных вариантов, которые могут возникнуть в ходе синтеза.

Если в данной реакции принимает участие только 2 моля NaOH на 1 моль бисфенола, то следует ожидать, что процесс завершится образованием в основном дифенолятов. При недостатке щелочи в реакционной массе наряду с дифенолятами образуются и монофеноляты, являющиеся инициаторами обрыва цепи на второй стадии синтеза. Избыток NaOH сверх теоретически необходимого в условиях синтеза олигомеров будет усиливать щелочной гидролиз галогенпроизводного компонента. Не отрицая возможность образования и других продуктов щелочного гидролиза, отметим, что нарушение эквимольного соотношения фенолятов и галогенпроизводных будет происходить за счет образования малоактивного (за счет взаимной дезактивации) компонента содержащего обе функциональные группы (феноксидная и галогенароматическая).

Вода и соединения с подвижным водородом, например, спирты, даже в относительно малых количествах способствуют протеканию конкурирующей побочной реакции, препятствующей образованию олигомера нужной молекулярной массы. Считается, что вода участвует в побочных реакциях. Эти побочные реакции, очевидно, протекают с участием гидроокиси натрия, образующейся при гидролизе натриевых фенолятных групп.

Все эти обстоятельства учитывались при получении олигомеров и полимеров (при подборе оптимальных условий синтеза).

Синтез ароматических олигоэфиров на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена осуществляли по следующей схеме:

Среднюю степень конденсации n олигомеров рассчитывали по уравнениям:

$$n = \frac{1}{q} \quad \text{и} \quad q = \frac{N_1}{N_2} - 1$$

где N_1 – число молей бисфенола; N_2 – число молей дигалогенида; q – избыток бисфенола.

Причем, соединения со степенью конденсации $n = 1$ можно рассматривать как новые перспективные мономеры для поликонденсации при получении полиарилатов, поликарбонатов, полиэфиркетонов, полиэфирсульфонов и ряда других полимеров.

Список используемых источников:

1. 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 Tibological Association. V. 16. № 2. 2010. P. 284-287.
2. Патент РФ 2327710. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Барокова Е.Б. и др. Галогенсодержащие олигоэфирсульфоны и способ их получения. Оpubл. 27.06.2008. Бюл.18.
3. 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, Альмова О.Х., Дадова А.Р., Бажева Р.Ч.,
Хараев А.М.
Ароматические олигоэфиры. Синтез и свойства

© 2015, Almova O.Kh., Dadova A.R., Bazheva R.Ch.,
Kharaev A.M.
Synthesis of aromatic olygoethers and properties