DOI: 10.17117/na.2015.11.04.185

Поступила (Received): 20.11.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.11.04.185.pdf>

**Дадова А.Р., Альмова О.Х.,
Бидов И.Т., Бажева Р.Ч., Хараев А.М.**

Ароматические блок-сополиэфиры. Синтез и свойства

**Dadova A.R., Almova O.Kh., Bidov I.T., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M.
Aromatic block copolymers. Synthesis and properties**

Синтезированы блок-сополиэфиркетоны с использованием олигокетонов на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилкетона. Изучены основные физико-химические показатели

Ключевые слова: блок-сополиэфиркетон, олигокетон, 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 polyetherketone, olygoketone, polycondensation, thermal resistance, fire resistance

Дадова Алима Руслановна

Магистр

Кабардино-Балкарский государственный университет

г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Dadova Alima Ruslanovna

Master

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

Альмова Оксана Хусеновна

Магистр

Кабардино-Балкарский государственный университет

г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Almova Oksana Khusenovna

Master

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

Бидов Ислам Теймуразович

Бакалавр

Кабардино-Балкарский государственный университет

г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Bidov Islam Teimurazovich

Master

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

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

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

Исследования в области конструкционных термопластов, в частности, полиариленэфиркетонов (ПАЭК), обеспечив прогресс в создании новых полимерных материалов с уникальными свойствами и продемонстрировав возможности этого научного направления, привлекли еще большее внимание многих исследователей к проблеме синтеза тепло- и термостойких полимеров. Актуальным является дальнейшее совершенствование синтеза и свойств ПАЭК и разработка на их основе материалов с новыми свойствами [1-5].

Большие возможности заложены в синтезе блок-сополиэфиркетонов. Получение полиариленэфиркетонов через стадию образования олигомеров возможно несколькими способами: с выделением и последующей поликонденсацией и без выделения образующегося олигомера.

В данной работе мы хотим представить метод получения блок-сополиэфиркетонов без предварительного выделения олигокетона.

Известно, что на значение молекулярной массы полиариленэфиркетонов существенное влияние оказывает последовательность загрузки исходных веществ. Действительно, при получении мономеров, содержащих $-OH$ или $>C=O$ группы, при условии одновременной загрузки бисфенола А, безводных Na_2CO_3 : K_2CO_3 , 4,4'-дихлордифенилкетона степень завершенности процесса образования простой эфирной связи по дифеноляту через два часа составила $\approx 100\%$ (ДХДФК). Эти значения выше, чем при постадийной загрузке (1^я стадия – получение безводного раствора дифенолятов) тех же реагентов; степень завершенности реакции через 2 часа $\approx 98\%$ (ДХДФК).

При получении полиариленэфиркетона без предварительного выделения олигокетона первую стадию (получение олигокетона) осуществляли по схеме:

Олигокетон получают из 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилкетона в среде диметисульфоксида. В качестве основания для получения дифенолятов используется $NaOH$. При этом на первой стадии взаимодействием щелочи с дифенолами получают дифенолят, после отгонки следов воды из реакционной среды на второй стадии осуществляют поликонденсацию дифенолята с активированным ароматическим дигалогидпроизводным (в данном случае 4,4'-дихлордифенилкетона). Используя различные соотношения бисфенола и дигалогенида можно получить олигокетоны различной степени конденсации. Полученный таким образом олигокетон имеет $-ONa$ -концевые группы, которые легко превращаются в OH -группы.

На второй стадии после предварительной отгонки под вакуумом ДМСО в реакционную смесь вносилось рассчитанное количество ДМАА и 4,4'-дифтордифенилкетона, избыток K_2CO_3 по отношению к полученному олигокетону, проводили ступенчатый подъем температуры до температуры синтеза (180-190°C), осуществляли выдержку до достижения требуемого значения вязкости и выделяли полимер известными методами.

Полученные блок-сополиэфиркетоны имели следующее строение:

Значения приведенной вязкости блок-сополиэфиров лежат в пределах 0,8 -1,5 дл/г. Выходы количественные. Эти показатели вместе с данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и турбидиметрического титрования свидетельствуют о полноте протекания реакции поликонденсации в выбранных условиях. Наличие на кривых турбидиметрического титрования растворов блок-сополиэфиров одного максимума подтверждает образование блок-сополимеров, а не смеси гомополимеров.

Известно, что основными альтернативными методами интенсификации реакции ароматического нуклеофильного замещения при синтезе простых ароматических полиэфиров, наряду с использованием феноксидных анионов в апротонных диполярных растворителях являются:

- увеличение нуклеофильности дифеноксидного аниона путем структурных изменений в молекуле дифенолята;
- активация галогенаренов, использование в качестве галогенаренов дифторпроизводных;
- увеличение температуры синтеза;
- использование наиболее активного из дифенолятов – дифенолята калия.

Все эти факторы учитывались и использовались в различных сочетаниях при оптимизации процесса получения полиариленэфиркетонов. Особое внимание уделялось постадийности процесса.

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

Блок-сополиэфиркетоны обладают высокой термоокислительной стойкостью, высокими деформационно-прочностными характеристиками. Так, в частности, значения δ_p колеблются в пределах 78,1-84,2 МПа. Причем, удлинение исходных олигомеров существенно не влияет на данную характеристику.

Полученные блок-сополиэфиркетоны характеризуются хорошими 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.

Учитывая, что синтезированные полимеры обладают высокими физико-механическими характеристиками в сочетании с высокой химстойкостью и пониженной горючестью, хорошей растворимостью во многих органических растворителях, в том числе в таких легколетучих как метиленхлорид, хлороформ, 1,2-дихлорэтан, они представляют практический интерес в качестве конструкционных и пленочных материалов.

Список используемых источников:

1. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетоны: синтез, структура, свойства, применение (обзор) // Пластические массы. 2013. № 8. С. 13-19.
2. Керефова Л.Ю., Гуляжинова Б.С., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Олигоэфир для поликонденсации // В мире научных открытий. 2010. № 4-15. С. 105-106.
3. Ozden S., Charayev A.M., Shaov A.H., Bazheva R.C. The synthesis of block copolyetherketones based on 4,4'-dichlorodiphenylketone, phenolphthalein, and bisphenol a and investigation of their properties // Journal of Applied Polymer Science. 2008. T. 107. № 4. С. 2459-2465.
4. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Керефова Л.Ю., Лукожев Р.В. Синтез и свойства ненасыщенных полиэфиркетонов блочного строения // Пластические массы. 2012. № 12. С. 38-42.
5. Патент на изобретение 2327680 (РФ). Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Истефанова О.Л. и др. Ароматические олигоэфиркетоны для поликонденсации. 04.12.2006.

© 2015, Дадова А.Р., Альмова О.Х., Бидов И.Т.,
Бажева Р.Ч., Хараев А.М.
Ароматические блок-сополиэфир. Синтез и
свойства

© 2015, Dadova A.R., Almova O.Kh., Bidov I.T.,
Bazheva R.Ch., Kharaev A.M.
Aromatic block copolymers. Synthesis and properties