DOI: 10.17117/na.2016.01.02.438

Поступила (Received): 20.01.2016

<http://ucom.ru/doc/na.2016.01.02.438.pdf>

**Барахоева З.У., Казиева Ф.С.,
Бидов И.Т., Бажева Р.Ч., Хараев А.М.
Ароматические полиэфиркарбонаты.
Синтез и свойства**

**Barakhoeva Z.U., Kazieva Ph.S., Bidov I.T.,
Bazheva R.Ch., Kharaev A.M.
Aromatic polyestercarbonates.
Synthesis and properties**

Синтезированы ароматические полиэфиркарбонаты, содержащие сложноэфирные карбонатные и арилатные связи на основе бисфенола 1,1-дихлор-2,2-(ди-4-оксифенил)этилена и смеси дихлорангидрида терефталевой кислоты и бисхлорформата 4,4'-диоксидифенипропана. Изучены основные физико-химические свойства. Показано, что сополимеры обладают высокими огне- и теплостойкостью

Ключевые слова: полиэфиркарбонат, 1,1-дихлор-2,2-(ди-4-оксифенил)этилен, огнестойкость, термостойкость

Барахоева Зарина Усмановна

Магистр

Кабардино-Балкарский государственный университет

г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Казиева Фатимат Саматовна

Магистр

Кабардино-Балкарский государственный университет

г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Бидов Ислам Теймуразович

Бакалавр

Кабардино-Балкарский государственный университет

г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Aromatic polyestercarbonates based on bisphenol 1,1-dichloro-2,2- (di-4-hydroxyphenyl) ethylene, dichloride of terephthalic acid and dichlorformate 4,4'-isopropylidenediphenol are synthesized. We studied the basic physical and chemical properties. It is shown that copolycarbonates have such properties as high fire proofness and thermostability

Key words: polyestercarbonates, 1,1-dichloro-2,2-(di-4-hydroxyphenyl) ethylene, fire proofness, thermostability

Barakhoeva Zarina Usmanovna

Master

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

Kazieva Phatimat Samatovna

Master

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

Bidov Islam Teimurazovich

Bachelor

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

Современный уровень развития химии и технологии полимерных материалов позволяет получать материалы с новыми свойствами на основе заданного сочетания известных полимеров. В промышленности чаще всего находят применение гомополимеры. Однако постоянно растущие области использования полимеров требуют сочетания взаимоисключающих свойств, которых невозможно достичь для гомополимеров. Вследствие этого возрастает роль полимерных «гибридов» и методов их получения [1]. Возможность сочетания неограниченного количества различных макромолекул позволяет синтезировать множество разнообразных сополимеров, изменяя в широких пределах термические, механические и другие свойства.

Поликарбонат на основе бисфенола А относится к числу наиболее применяемых конструкционных термопластов с уникальным сочетанием потребительских свойств. В литературе описаны многочисленные исследования по созданию модифицированных поликарбонатов [2-4].

В данной работе рассмотрены способы синтеза и некоторые свойства сополиэфиркарбонатов на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена. Перспективность 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена как мономера для синтеза ненасыщенных олигоэфиров и термо, тепло-, огнестойких полимеров в настоящее время не вызывает сомнений [5-8].

Исходный бисфенол получен по следующей схеме:

Методом акцепторно-каталитической поликонденсации на основе бисфенола 1,1-дихлор-2,2-(ди-4-оксифенил)этилена и смеси дихлорангидрида терефталевой кислоты и бисхлорформиата 4,4'-диоксидифенипропана синтезированы сополимеры по следующей схеме:

Изменяя соотношение дихлорангидрида терефталевой кислоты и бисхлорформиата 4,4'-диоксидифенипропана получены сополимеры различного состава.

Благодаря высокой реакционной способности исходных веществ поликонденсация в присутствии триэтиламина осуществляется при низких температурах. В интервале температур от 10°C до 40°C получаются полимеры с высокой $\eta_{\text{пр}}$. Причем, максимальные значения приведенной вязкости достигаются при температуре 20-25°C. Дальнейшее увеличение температуры реакции приводит к некоторому снижению этого показателя. Реакция протекает с высокой скоростью и максимальные значения $\eta_{\text{пр}}$ достигаются через 40-45 минут. Дальнейшее увеличение времени реакции практически не приводит к изменению приведенной вязкости полимера. Сополиэфиркарбонаты, полученные по данному методу обладают хорошей воспроизводимостью по молекулярной массе.

Поиск оптимальных условий синтеза сополимеров методом акцепторно-каталитической поликонденсации привел к следующим результатам:

1. Синтез сополимеров лучше всего проводить в среде 1,2-дихлорэтана, метиленхлорида, хлороформа;
2. Оптимальная концентрация исходной смеси в растворе составляет 0,4 - 0,5 моль/л.
3. Оптимальное соотношение бисфенола: ДХАТК/БХФА : ТЭА составляет 1:1:2.
4. Оптимальная температура реакции равна 20 – 25 °C, необходимое время реакции 40-45 минут.

Найденные оптимальные условия были использованы в дальнейшем при синтезе сополимеров. Это позволило синтезировать полимеры с высокими значениями приведенной вязкости и выхода.

Строение полученных сополимеров подтверждено методом ИК-спектроскопии, турбидиметрического титрования и рентгеноструктурного анализа.

Так, на ИК спектрах сополикарбонатов имеются полосы C=O валентных колебаний, соответствующие Ar-O-C(O)-O-Ar группам, что свидетельствует об образовании карбонатных групп, полосы поглощения, соответствующие изопрониленовой группе в остатке 4,4'-диоксидифенилпропана (1290-1365, 1385, 1415-1465, 2930-2980 см⁻¹), группе >C=CCl₂ (980 см⁻¹).

Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования свидетельствуют о том, что полученные сополикарбонаты характеризуются низкой полидисперсностью и различаются растворимостью в хлорированных органических растворителях. Унимодальный характер кривых подтверждает образование сополимеров, а не смеси полимеров.

Полученные полимеры хорошо растворимы во многих органических растворителях, таких как хлороформ, дихлорэтан, тетрагидрофуран и др.

Сополиэфиркарбонаты обладают высокими значениями термо-, тепло и огнестойкости.

Интересно отметить, что T_c сополиэфиркарбонатов не проходят через минимум (максимум), что часто наблюдается для сополимеров (при существенной разности параметров растворимости) при изменении состава, а более или менее линейно повышаются с увеличением содержания в исходной смеси дихлорангидрида терефталевой кислоты.

Значения кислородного индекса для всех синтезированных сополимеров лежат в пределах 32-35%, что свидетельствует о хорошей огнестойкости последних.

Таким образом, предложены методы синтеза новых сополикарбонатов на основе различных бисфенолов. Определены основные закономерности синтеза сополимеров методом акцепторно-каталитической поликонденсации, установлена взаимосвязь между составом, строением и свойствами.

Список используемых источников:

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. 478 с.
2. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Чайка А.А. Барокова Е.Б. Химическая модификация поликарбоната // Пластические массы. №9. 2006. С. 25-31.
3. Хараев А.М. Бажева Р.Ч., Чайка А.А. Композиционные материалы на основе поликарбоната // Пластические массы. №8. 2006. С. 26-31.
4. Бажева Р.Ч., Микитаев А.К., Сторожук И.П., Смирнова О.В. Новые композиционные материалы на основе поликарбоната // Пластические массы. 1997. № 1. С. 4-6.
5. Лукожев Р.В., Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И. Хараев А.М. Дихлордифенилтрихлорметилметан и его производные в качестве мономеров для синтеза олигомеров и полимеров // Химия: состояние, перспективы развития. 2014. С. 53-57.
6. Хараев А.М., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч. и др. Модифицированные огнестойкие ароматические полиэфиркарбонаты // Химическая промышленность сегодня. 2006. № 8. С. 24-28.
7. Патент РФ 2413713 РФ. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Хараева Р.А. и др. Мономер для поликонденсации. Опубл. 10.03.2011. Бюл. 7.
8. Kharaev A.M., Bazheva R.C., Barokova E.B et. al. // Fireproof aromatic block copolymer resin on the basis of 1,1-dichlor-2,2 di(n-oxyphenyl) ethylene: Modern Tendencies in Organic and Bioorganic Chemistry: Today and Tomorrow New York, 2008. P. 219-222.

© 2016, Барахоева З.У., Казиева Ф.С., Бидов И.Т., Бажева Р.Ч., Хараев А.М.

Ароматические полиэфиркарбонаты. Синтез и свойства

© 2016, Barakhoeva Z.U., Kazieva Ph.S., Bidov I.T., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M.

Aromatic polyestercarbonates. Synthesis and properties