DOI: 10.17117/nm.2015.02.052

Поступила (Received): 19.11.2015

<http://ucom.ru/doc/nm.2015.02.052.pdf>info@kbsu.ru

Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бажев А.З. Модифицированные ароматические сополиэфиры

Bazheva R.Ch., Kharaev A.M., Bazhev A.Z.
Modified aromatic co-polyesters

Синтезированы модифицированные хлорангидридом 3,5-дибром-*p*-гидроксibenзойной кислоты полиэфиры на основе различных бисфенолов. Изучены структура и свойства полиэфиров. Показаны высокие эксплуатационные характеристики последних

Ключевые слова: полиэфиры, огнестойкость, термостойкость

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

Бажев Арсен Зурабиевич

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

Synthesized modified polyesters based on various bisphenols and chloroacetyl 3,5-dibromo-*p*-hydroxybenzoic acid. Structures and properties of the synthesized polyesters are investigated and their high operational characteristics are shown

Key words: polyesters, tensile properties, thermal properties

Bazheva Rima Chamalovna

Doctor of Chemical Sciences, Professor
Kabardino-Balkar State University
Nalchik, Chernishevskaya st. 173

Kharaev Arsen Mukhamedovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor
Kabardino-Balkar State University
Nalchik, Chernishevskaya st. 173

Bazhev Arsen Zurabievich

Candidate of Pedagogical Sciences,
associate Professor
Kabardino-Balkar State University
Nalchik, Chernishevskaya st. 173

Одним из важнейших проблем полимерной химии является создание термо- и огнестойких материалов.

Во многих странах мира приняты специальные постановления об ограничении использования горючих полимерных материалов в строительстве промышленных и гражданских сооружений, при проектировании и создании транспортных средств (самолетов, автомобилей, железнодорожных вагонов, судов), в электротехнике и электронике, производстве товаров бытового назначения. Принятие этих мер способствует интенсификации научных исследований по огнестойким полимерным материалам.

На современном этапе развития полимерной химии эта проблема приобрела всеобъемлющий характер системного поиска высокоэффективных и экологически чистых систем, снижающих горючесть полимерных материалов - антипиренов. Актуальность данной проблемы подразумевает также и отказ от хорошо известных в недалеком прошлом галогенсодержащих антипиренов, использование которых, как показала практика, приводит к существенному загрязнению окружающей среды. Диоксины, бензофураны и другие продукты сгорания галогенсодержащих антипиренов без сомнения представляют опасность для жизнедеятельности человека. В результате этого современный поиск новых систем, снижающих горючесть пластмасс, направлен на разработку экологически чистых огнезащитных добавок.

Широко распространенным, легко технологически осуществимым способом повышения огнестойкости полимеров является их химическая модификация, которая может осуществляться непосредственно синтетическим путем в процессе сополимеризации с реакционноспособными модификаторами. В качестве модификаторов используют самые различные соединения как ароматического, так и алифатического строения, ингибирующие процессы горения, способные не только придать некоторые новые свойства полимерам, но и улучшать некоторые их свойства [1-4].

Снижение горючести полимерных материалов достигается различными путями, основными из которых являются:

- направленный синтез полимеров определенной структуры;
- введение антипиренов;
- введение минеральных наполнителей;
- использование галоген- и фосфорсодержащих пластификаторов;
- нанесение огнезащитных покрытий.

Однако поиск эффективной рецептуры для каждого конкретного изделия является довольно сложной задачей.

Возможности использования первого подхода безграничны, но технико-экономическая целесообразность ставит пределы его практического применения. Данное направление включает синтез полимеров двух типов: полимеры, при разложении которых образуются негорючие газы. И высокотермостойкие жесткоцепные полимеры. К первому типу относятся полимеры, содержащие галогены или азот, например, фторопласты, нитрозо- и триазиновые эластомеры и элементоорганические полимеры (полифазены, полисилоксаны). Ко второму типу можно отнести и ароматические полиарилаты.

Для повышения термостойкости полимеров широко применяют *p*-оксибензойную кислоту. Гомополимер *p*-оксибензойной кислоты обладает самой большой термостойкостью из всех полиэфиров и представляет интерес для промышленности.

Следует ожидать, что при высоких значениях молекулярной массы, введение в макромолекулярную цепь полиарилатов более жесткого фрагмента 3,5-дибром-*p*-гидроксибензойной кислоты улучшит свойства последних.

В данной работе представлены результаты по химической модификации ароматического полиарилата на основе 4,4'-диоксидифенилпропана или 3,3-

бис-(4-гидроксифенил)фталида хлорангидридом 3,5-дибром-п-гидроксibenзойной кислоты.

Синтез модифицированных полиэфиров проводили методом акцепторно-каталитической поликонденсации в среде 1,2-дихлорэтана в течение 2 часов с использованием триэтиламина в качестве катализатора и акцептора HCl [5-7]. С учетом строения и реакционной способности хлорангидрида 3,5-дибром-п-гидроксibenзойной кислоты целесообразно проводить поликонденсацию в две стадии для более полного использования в реакции модифицирующей добавки. Кроме того, условия ведения процесса также способствует образованию статистического линейного полимера регулярного строения. Данные вискозиметрии и ИК-спектроскопии подтвердили, что только при двухстадийном ведении процесса поликонденсации хлорангидрид 3,5-дибром-п-гидроксibenзойной кислоты полностью вступает в реакцию.

Процесс получения сополиэфира протекает по схеме:

Строение модифицированных сополиэфиров подтверждается результатами элементного анализа и данными ИК-спектроскопии. Наличие полос поглощения, соответствующих сложноэфирным связям в области 1735-1740 см⁻¹, ароматическому ядру 1500-1600 см⁻¹, связям C-Br в области 680-690 см⁻¹ и отсутствие полос поглощения гидроксильных групп в области 3300-3600 см⁻¹ свидетельствует о прошедшей совместной поликонденсации хлорангидрида 3,5-дибром-п-гидроксibenзойной кислоты, диоксисоединений и смеси дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот (50:50% масс.).

Так как полимеры на основе *n*-гидроксibenзойной кислоты относятся к высокристаллическим полимерным материалам, то предполагалось, что синтезированные сополиэфиры на основе 3,5-дibром-*n*-гидроксibenзойной кислоты должны проявлять тенденцию к кристаллизации. Рентгеноструктурный анализ пленочных образцов сополиэфиров, содержащих различные количества остатков 3,5-дibром-*n*-гидроксibenзойной кислоты показал, что с увеличением концентрации модифицирующей добавки от 1 до 10 мол.% наблюдается сужение дифракционных кривых. Дифрактограммы смещены в сторону больших величин угла рассеивания 2θ , что говорит и сокращении межмолекулярных расстояний и возможности взаимодействия между макромолекулами.

Электронно-микроскопические снимки показали образование фибриллярной структуры с включениями кристаллических образований между фибриллами. Размеры надмолекулярных образований колеблются от 200 до 300 Å.

Сравнение результатов электронно-микроскопического анализа образцов сополиэфиров, содержащих 10 и 50% мол. остатков 3,5-дibром-*n*-гидроксibenзойной кислоты показывает, что увеличение концентрации модификатора приводит к росту включений, вероятнее всего, частиц бромированного мономера, а также к увеличению размеров макромолекулярных образований и расстояний между ними. Таким образом можно предположить, что полярные атомы брома способствуют упорядочению надмолекулярной структуры за счет усиления межмолекулярного взаимодействия. Однако, с повышением их концентрации в полимере структура разрыхляется. Пространственное отделение цепей, естественно, влечет за собой ослабление межцепных взаимодействий, что должно сказаться на свойствах, т.к. они определяются энергией межмолекулярного взаимодействия.

Анализ влияния содержания 3,5-дibром-*n*-гидроксibenзойной кислоты на физико-химические свойства полиэфиров, в том числе на выход и вязкостные характеристики, показывает, что сополиэфиры, содержащие более 20 мол.% модификатора, значительно уступают по всем показателям, кроме огнестойкости. Как и следовало ожидать, образцы, содержащие до 90 мол.% модификатора, проявляют самые высокие показатели кислородного индекса (КИ = 59%) и это обусловлено в первую очередь содержанием атомов галогена в макроцепи. Максимальные значения приведенной вязкости приходятся на содержание 10 мол.% модификатора (0,8-1,36 дл/г), дальше данные показатели резко падают. С учетом вышесказанного исследованию подверглись сополиэфиры с содержанием модификатора до 20 мол.%.

Как показали исследования, достаточно низкую полидисперсность имеют сополиарилаты с небольшим содержанием (до 10 мол.%) модифицирующей добавки. Это характерно для всех синтезированных сополиарилатов. По мере увеличения в макромолекуле сополимера звеньев 3,5-дibром-*n*-гидроксibenзойной кислоты полидисперсность увеличивается, что по-видимому, связано с меньшей реакционной способностью гидроксильной группы, находящейся в оположении к атомам брома, создающим стерический эффект. Все полученные

модифицированные сополиэфиры, содержащие до 20 мол.% остатков 3,5-дибром-*p*-гидроксibenзойной кислоты, растворимы во многих органических растворителях таких как хлороформ, дихлорэтан, тетрахлорэтан, ДМАА, ДМФА.

Сравнительный анализ влияния модифицирующей добавки на $T_{ст}$ и $T_{тек}$ сополимеров показал, что по мере увеличения (до 10 мол.%) бромированного фрагмента в макромолекуле полимера возрастают значения термомеханических характеристик, в дальнейшем наблюдается некоторое их падение, связанное, вероятно, с падением молекулярной массы сополиэфиров, содержащих более 10 мол.% модификатора (рис. 1).

Рис. 1. Зависимость $T_{ст}$ сополиэфиров на основе 4,4'-диоксидифенилпропана (▲) фенолфталеина (◆) и их эквимольной смеси (■) от содержания модификатора

Повышение термомеханических характеристик для модифицированных полиэфиров, содержащих малые проценты модификатора, вероятно, связано с тем, что полярные атомы брома способствуют межмолекулярному взаимодействию, что снижает сегментальную подвижность макроцепи. В полиэфирах, содержащих более 10 мол.% модифицирующей добавки вклад молекулярной массы преобладает над межмолекулярным взаимодействием и потому $T_{ст}$ и $T_{тек}$ ухудшаются. Сравнение термомеханических характеристик синтезированных сополиэфиров показывает, что наиболее высокие показатели $T_{ст}$ (550 К) и $T_{тек}$ (615 К) характерны сополиэфиру на основе фенолфталеина с 10 мол.% модификатора. Для сополиэфира на основе 4,4'-диоксидифенилпропана с тем же количеством модификатора $T_{ст}$ и $T_{тек}$ соответственно равны 481 К и 546 К.

Наличие звеньев 3,5-дибром-*p*-гидроксibenзойной кислоты в макроцепи существенно увеличивает прочностные характеристики сополиэфиров. Максимальные значения разрушающего напряжения характерны для сополиэфиров на основе 4,4'-диоксидифенилпропана с содержанием модификатора 5 и 10

мол.% (рис. 2). Значительное повышение прочности с введением модифицирующего агента связано с упорядочением структуры макромолекул за счет межмолекулярного взаимодействия, вызванного полярными атомами брома. Следует отметить, что значительно более высокие значения прочностных характеристик отмечаются у полиэфиров на основе 4,4'-диоксифенилпропана и это можно объяснить разницей в способностях упорядочиться макроцепям, содержащим изопропилиденовую группу или объемную кардовую группу.

Рис. 2. Зависимость разрывной прочности модифицированных полиэфиров на основе 4,4'-диоксифенилпропана (◆) фенолфталеина (■) и их эквимольной смеси (▲) от содержания модификатора

Упорядочение макроцепей и рост показателей разрывной прочности сопровождается падением значений относительного удлинения ϵ при разрыве с 25-30% для исходных полиэфиров до 5-7% для сополиэфиров с 10 мол.% модификатора. Снижение величины ϵ при деформации связано с тем, что с повышением жесткости макромолекул сокращается средняя длина цепей вне кристаллических образований, по мере приближения ее к величине длины сегмента эластичность полимерных цепей снижается. Кристалличность модифицированных сополиэфиров ряда на основе 4,4'-диоксифенилпропана косвенно подтверждается значениями модуля упругости. По мере увеличения содержания звеньев модификатора от 1 до 10 мол.% модуль упругости увеличивается, что служит доказательством большей тенденции к кристаллизации.

Модифицированные сополиэфиры испытаны на стойкость в разбавленной и концентрированной H_2SO_4 , концентрированной HCl и 10%-ном растворе $NaOH$. Результаты показали, что сополиэфиры на основе 4,4'-диоксифенилпропана, содержащие 5 и 10 мол.% модификатора не сорбируют в заметных количествах серную кислоту ($< 0,5\%$). Величина сорбции увеличивается с увеличением концентрации H_2SO_4 , что характерно для гидрофобных полимеров, к

которым относятся полиарилаты. Отсутствие процесса набухания у сополиарилатов ряда на основе 4,4'-диоксидифенилпропана с атомами брома в полимерной цепи можно объяснить тем, что введение полярных групп приводит к уменьшению его проницаемости за счет повышения энергии когезии, определяемой силами межмолекулярного взаимодействия. Гибкость макромолекул при этом падает и с увеличением жесткости снижается набухаемость полимеров.

Незначительная потеря массы (до 0,3%), наблюдаемая у модифицированных сополимеров на основе 4,4'-диоксидифенилпропана в 30%-ном растворе H_2SO_4 , связана с десорбцией низкомолекулярных фракций полимера в агрессивную среду. С увеличением содержания (до 20 мол.%) остатков модификатора стойкость сополиэфиров данного ряда к действию кислых сред снижается.

Наличие атомов брома не оказывает существенного влияния на стойкость сополиэфиров в концентрированной H_2SO_4 . Увеличение содержания модификатора (5-10 мол.%) несколько снижает скорость растворения, однако, в дальнейшем образцы теряют 50% массы, что свидетельствует о глубоком процессе деструкции. Гидролиз связи C-Br подтверждается изменением окраски раствора полимера в кислоте.

В щелочной среде модифицированные сополиэфиры на основе 4,4'-диоксидифенилпропана начинают терять в массе без первоначальной стадии набухания, что свидетельствует о протекании процесса деструкции в тонком поверхностном слое.

Концентрированная HCl вызывает наибольшее набухание модифицированных сополиэфиров данного ряда. Они устойчивы в данной среде и потери в массе не обнаружены. Из-за большей разрыхленности надмолекулярной структуры сополиэфиров, содержащих остатки фенолфталеина, увеличивается сорбция молекул агрессивной среды, проявляя слабую стойкость последних во всех средах, за исключением 10%-ного раствора H_2SO_4 .

Анализ результатов огнестойкости модифицированных сополиэфиров показал, что значения кислородного индекса (КИ) повышаются по мере увеличения в полимерной цепи звеньев 3,5-дибром-п-гидроксibenзойной кислоты. Так в ряду полиэфиров на основе 4,4'-диоксидифенилпропана увеличение концентрации модификатора с 1 до 20 мол.% повышает значение КИ с 29,7 до 47,4%, в ряду сополиэфиров на основе фенолфталеина с 29,5 до 50,1%, а в ряду сополимеров на основе эквимольной смеси двух бисфенолов с 30,4 до 48,3%. Действие данного антипирена можно объяснить следующим образом: при контакте с пламенем, в предпламенной зоне начинается выделение газообразных продуктов, образующих плотный слой, препятствующий переносу тепла от пламени к полимеру. Разлагаясь, они выделяют галогены, галогеноводороды и галогенированные углеводородные частицы, взаимодействующие с такими активными радикалами, образующимися при горении, как $HO\cdot$, $H\cdot$, $RO\cdot$, $O\cdot$. С их нейтрализацией пламя гаснет. Кроме того, галогенированные добавки стимулируют образование кокса на поверхности полимера, который препятствует теплопереносу. Та-

ким образом, роль бромсодержащего фрагмента в макромолекулах сополиэфиров сводится к тому, что в газовой среде происходит ингибирование процесса горения, а в твердой фазе наблюдается катализ процессов коксообразования.

Модифицированные сополиэфиры, содержащие в цепи остатки 3,5-дибром-п-гидроксibenзойной кислоты, при горении не образуют капель воспламенения, т.е. не являются вторичными источниками воспламенения. Все они являются самозатухающими и трудносгораемыми полимерами.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие остатков 3,5-дибром-п-гидроксibenзойной кислоты в макроцепи способствует повышению термоокислительной деструкции сополиэфиров. Для всех трех рядов сополиэфиров характерна тенденция повышения термостойкости с введением до 10 мол.% звеньев 3,5-дибром-п-гидроксibenзойной кислоты. Дальнейшее повышение содержания модификатора заметно понижает молекулярную массу сополиэфиров и как следствие также резко падает термостойкость. У сополиэфиров с 10 мол.% модификатора температуры 2%-ной потери массы находятся на уровне 420°C и выше, а повышение термостойкости наиболее ярко проявляется у сополимеров на основе 4,4'-диоксидифенилпропана. При этом содержание остатков 3,5-дибром-п-гидроксibenзойной кислоты в макромолекуле сополимера не должно превышать 5-10 мол.%, что, по-видимому, связано с образованием высокоупорядоченной структуры, вероятной лишь при малых содержаниях модифицирующего мономера.

Таким образом, синтезированные модифицированные сополиэфиры обладают повышенными физико-химическими характеристиками и могут найти широкое применение в качестве термостойких негорючих полимерных материалов.

Список используемых источников:

1. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.
2. Халтуринский Н.А., Берлин Ал.Ал., Попова Г.В. Горение полимеров и механизмы действия антипиренов // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 326.
3. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 269 с.
4. Копылов В.В. Полимерные материалы с пониженной горючестью. М.: Химия, 1986. 222 с.
5. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Ольховая Г.Г. Сополиэфиры на основе хлорангидрида 3,5-дибром-п-гидроксibenзойной кислоты // Композиционные материалы в промышленности. Киев, 2005. С. 217-221.
6. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б., Казанчева Ф.К., Истепанова О.Л. Синтез термостойких негорючих полиэфиров // Актуальные проблемы современной науки. Естественные науки. Самара, 2006. С. 64-67.
7. Пампуха Е.В., Барокова Е.Б., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Синтез галогенсодержащих ароматических полиэфиров // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений. Казань, 2005. С.117.

References:

1. Aseeva R.M., Zaikov G.E. Combustion of polymeric materials. M.: Nauka, 1981.
2. Khalturinsky N.A., Berlin Al.Al., Popov G.V. Combustion of polymers and the mechanisms of action of flame-retardants. Russian Chemical Reviews. 1984. V.53. № 2. P. 326.
3. Khodolov V.I. Retardant polymeric materials. M.: Chemistry, 1980. 269 p.
4. Kopylov V.V. Polymer materials with low flammability. M.: Chemistry, 1986. 222 p.

5. Kharayev AM, Bazheva R.Ch., Olkhovaya G.G. Copolyesters based on 3,5-dibromo chloride-n-hydroxybenzoic acid. *Composite materials in industry*. Kiev, 2005. P. 217-221.
6. Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Begieva M.B. et al. Synthesis of heat-resistant non-combustible polyester. *Actual problems of modern science*. Samara, 2006. P. 64-67.
7. Pampukha E.V., Barokova E.B., Bazheva R.Ch. et al. Synthesis of halogenated aromatic polyesters. *Synthesis, study of the properties, modification and processing of high-molecular compounds*. Kazan, 2005. P. 117.

© 2015, Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бажев А.З.

Модифицированные ароматические сополиэфиры

© 2015, Bazheva R.Ch., Kharaev A.M., Bazhev A.Z.

Modified aromatic co-polyesters