

**Лукожев Рубен Владимирович**

**АРОМАТИЧЕСКИЕ СОПОЛИЭФИРЫ И БЛОК-  
СОПОЛИЭФИРЫ С ДИХЛОРЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППОЙ**

**02.00.06 – высокомолекулярные соединения**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

**Нальчик-2016**

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

**Научный руководитель:** **Хараев Арсен Мухамедович,**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Ваниев Марат Абдурахманович,**  
доктор технических наук, доцент,  
заведующий кафедрой ФГБОУ ВО  
«Волгоградский государственный  
технический университет»  
**Вологиров Арсиян Канеевич,**  
кандидат химических наук, доцент  
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский  
государственный аграрный  
университет им. В.М. Кокова»

**Ведущая организация:** Государственный научный центр РФ  
АО «Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л.Я. Карпова», г. Москва

Защита диссертации состоится «24» марта 2016 г. в 13-00 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.076.09 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул.Чернышевского, 173, главный корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (<http://diser.kbsu.ru>)

Автореферат разослан «    » февраля 2016 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Т.А. Борукаев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Синтез ароматических полиэфиров с новым сочетанием свойств, а также разработка способов направленного регулирования и дальнейшего совершенствования методов их получения является актуальной проблемой.

Ароматические простые полиэферы обладают комплексом таких ценных свойств, как термическая, окислительная, радиационная, химическая устойчивость, негорючесть, благодаря которым их используют как суперконструкционные и электроизоляционные материалы в производстве различных изделий в электро- и радиотехнике, в авиастроении и космической технике, химическом машиностроении, строительной и легкой промышленности. В зависимости от решаемой задачи можно создать новые или модифицировать существующие полимеры, выпускаемые в промышленном масштабе. Для создания новых полимеров, сочетающих положительные стороны различных классов, в настоящее время широко используют синтез ароматических полиэфиров блочного строения. Последние можно получать с использованием бифункциональных олигомеров различного состава и строения.

Актуальной проблемой также является разработка новых способов получения различных ароматических полиэфиров поликонденсационными методами с использованием недорогостоящих мономеров и растворителей, что повышает технологичность процесса и понижает себестоимость конечных продуктов.

**Цель работы.** Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы является получение высокопрочных тепло-, термо- и огнестойких ароматических полиэфиров блочного строения и разработка технологичных и экономичных способов их получения. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

-высокотемпературный синтез бифункциональных ароматических олигоэфиров различного состава и строения на основе разных бисфенолов;

- синтез новых блок-сополиэфиров на основе полученных дигидроксилсодержащих олигомеров и дигалогенидов различными поликонденсационными методами;

- исследование основных эксплуатационных характеристик и возможных областей применения синтезированных олигоэфиров и блок-сополиэфиров;

- разработка новых технологичных и экономичных способов получения полиэфиров.

**Научная новизна.** Впервые в настоящей работе получены новые полисульфонформали на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена. Синтезированы новые полисульфонарилаты и полисульфонкетоны на основе олигосульфонов с дихлорэтиленовой группой. Разработаны новые ненасыщенные бромсодержащие полиэферы блочного строения с повышенной прочностью и огнестойкостью. Исследованы основные эксплуатационные свойства синтезированных блок-сополиэфиров.

Разработаны новые высокоэкономичные и технологичные способы получения ароматических полиэфиркетонов в различных растворителях и с частичной заменой 4,4'-дифторбензофенона на более доступный дигалогенид, которые позволяют удешевить конечные продукты.

Научная новизна работы подтверждается полученными патентами.

**Практическая значимость.** В результате проведенной работы получены более двадцати новых ароматических полиэфиров блочного строения, характеризующиеся повышенными показателями эксплуатационных характеристик. Высокие значения разрывной прочности, термоокислительной стойкости и стойкости к возгоранию позволяют предположить их возможное применение в различных отраслях техники в качестве конструкционных и пленочных материалов.

Синтез полиэфиров базируются на доступные мономеры, как диан, фенолфталеин и дихлорангидриды фталевых кислот, а другие являются продуктами утилизации хлораля и ДДТ.

Разработанные новые способы получения полиэфиркетонов высокоэкономичны и могут быть перенесены на промышленное производство на существующих линиях без особых дополнительных затрат и с получением больших экономических эффектов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на: всероссийской молодежной конференции, Уфа, 2012; международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Технология. Применение. Экология» («Композит-2013»), Саратов, 2013; X международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», Нальчик, 2014; международной научно-практической конференции «Химия: состояние, перспективы развития» Грозный, 2013, 2014; междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА-2014», Нальчик, 2014 и «ПЕРСПЕКТИВА-2015», Нальчик, 2015; XI международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», Нальчик, 2015.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 6 статей (из которых 4 в журналах, рекомендованных ВАК РФ), материалы и тезисы 7 научных докладов, получено 4 патента РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, включающих литературный обзор, обсуждения результатов и экспериментальную часть, а также выводов и списка литературы. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 9 таблиц, 12 рисунков, список использованной литературы включает 234 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** В этом разделе обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

**Глава I.** Первая глава посвящена обзору литературы, где анализируются основные подходы к синтезу и свойствам ароматических полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов, полиарилатов и полиформалей, а также химически модифицированным ароматическим полиэфиром. Проведен анализ патентных источников по исследуемой теме.

Показано, что химической модификацией можно устранить некоторые недостатки гомополимеров, такие как, в частности, низкая термо- и теплостойкость, горючесть, высокие остаточные напряжения, медленно идущие релаксационные процессы, низкая адгезия, невысокая гидролитическая устойчивость и т.д., что существенно ограничивают области применения, и расширить марочный ассортимент данных полимеров.

Анализ литературных источников подтвердил актуальность исследуемой проблемы и позволил сформулировать цели и задачи диссертационной работы.

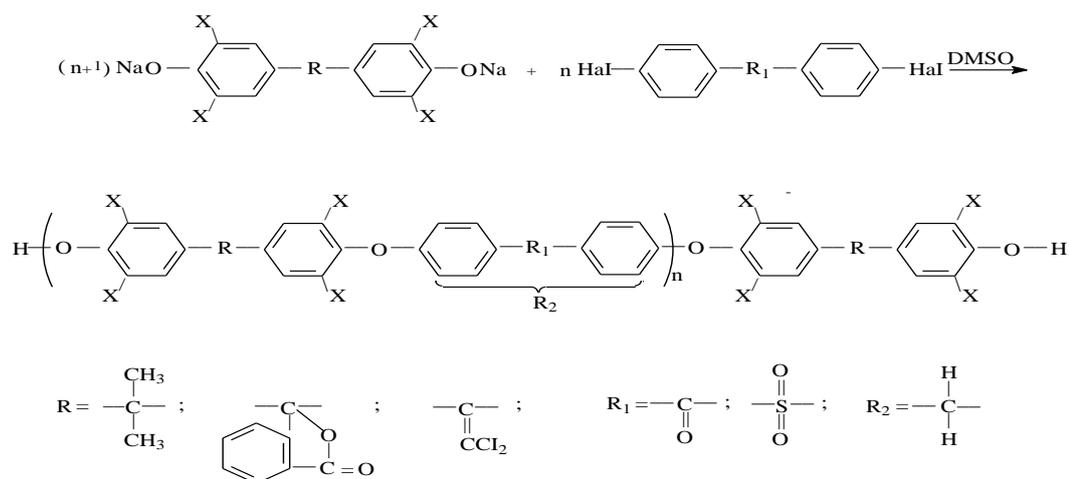
**Глава II.** Данная глава посвящена синтезу, установлению структуры и изучению свойств ароматических олигоэфиров различного состава, строения и степеней конденсации. Основной целью было получение реакционноспособных бифункциональных олигоэфиров для дальнейшего их использования в поликонденсационных процессах.

Для достижения поставленной цели в работе использованы различные бисфенолы, такие как 4,4'-диоксидифенилпропан (диан), 3,3-ди(4-оксифенил)фталид (фенолфталеин), 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-диоксифенил)этилен, и дигалогениды- 4,4'-дихлордифенилкетон (ДХДФК), 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС), метилхлорид (МХ). На основе данных бисфенолов и дигалогенидов различными способами, в различных сочетаниях и соотношениях получены

олигокетоны, олигосульфоны, ненасыщенные олигоэфир и олигоформали. Изучены некоторые закономерности их получения.

Учитывая общие закономерности синтеза олигоэфиров и найденные оптимальные условия для каждой пары бисфенола и дигалогенида, синтезированы олигомеры на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ОС-Д); 3,3-ди(4-оксифенил)фталида и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ОС-Ф); 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ОС-С-2); 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-п-оксифенил)этилена и 4,4'-дихлордифенилкетона (ОК-ТБС-2); 4,4'-диоксидифенилпропана и метиленхлорида (ОФ-Д); 3,3-ди(4-оксифенил)фталида и метиленхлорида (ОФ-Ф).

В общем случае синтез указанных олигомеров можно представить следующим образом. На первой стадии из соответствующего бисфенола и NaOH в соотношении 2 моля щелочи на 1 моль бисфенола получаем динатриевую соль. Далее методом высокотемпературной поликонденсации в среде апротонного диполярного растворителя — диметилсульфоксида (ДМСО) в атмосфере инертного газа (азота) проводится реакция между бифенолятом и соответствующим дигалогенидом:



X = Br, H

где n здесь и в последующих формулах может быть от 1 до 20. 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.

Используя различные соотношения последних, удается получить олигомеры различной степени конденсации. Структурные формулы олигомеров и их обозначения даны в таблице 1. В качестве азеотропообразователя использовался толуол, щелочи - NaOH.

Таблица 1

Структурные формулы олигомеров и их обозначения

Формула олигомера	Обозначение
	OC-D
	OC-F
	OC-C-2
	OK-TBC-2
	OF-D
	OF-F

Оптимальной концентрацией мономеров в растворе при синтезе олигомеров является 1-2 моль/л. Концентрации несколько зависят от химического строения олигомеров и задаваемой степени полимеризации. Уменьшение концентрации в растворе приводит к необходимости увеличения времени проведения реакции.

Хорошее совпадение теоретически рассчитанных и экспериментально найденных процентных содержаний элементов и гидроксильных групп, а также наличие на ИК-спектрах соответствующих полос поглощений подтверждают образование олигомеров предполагаемой структуры.

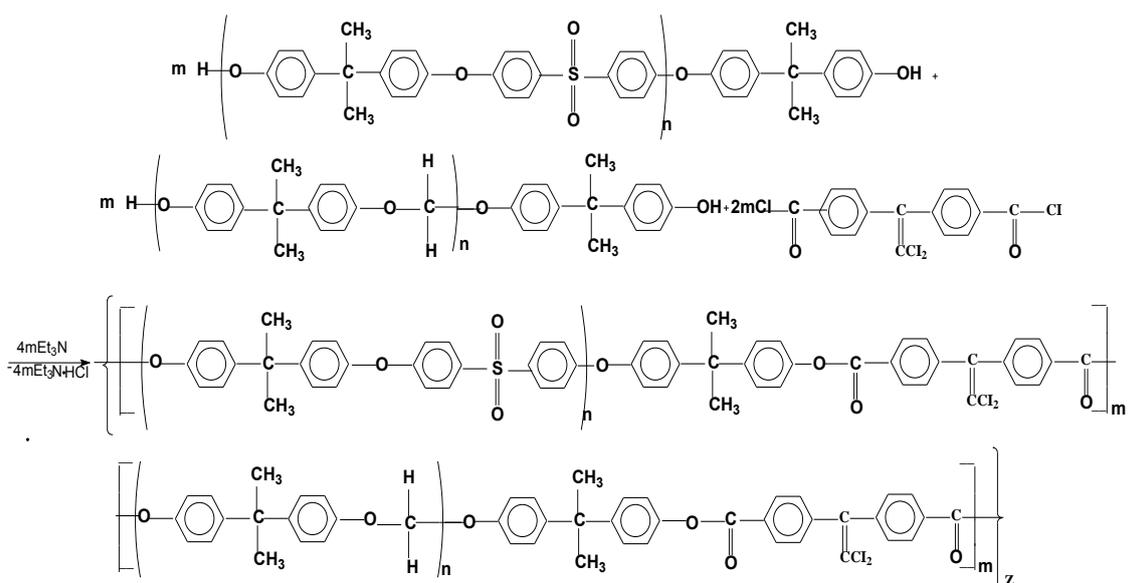
**Глава III.** В данной главе получены и исследованы основные свойства ненасыщенных ароматических полиэфиров блочного строения.

### **3.1. Полиэфирсульфоны и полиэфиркетоны**

Теоретические исследования показали, что однозначного мнения о кинетике и механизме реакции образования простых ароматических полиэфиров в апротонном диполярном растворителе нет. Все это побудило нас еще раз вернуться к этим вопросам с целью изыскания возможности получения полиэфиркетонов и полиэфирсульфонов и изучения их свойств, а также исследование условий синтеза, необходимых для получения полимеров блочного типа через стадию получения олигоэфиркетонов с концевыми функциональными группами, используя различные варианты и способы синтеза.

#### **3.1.1. Синтез полисульфонформалей на основе олигосульфонов и олигоформалей**

Сочетанием структур диановых олигосульфонов и олигоформалей при синтезе на их основе полиэфиров с ненасыщенной дихлорэтиленовой группой можно получить полимерные материалы, обладающие комплексом ценных свойств. С этой целью получены полисульфонформали по следующей схеме:



Синтез полисульфонформалей (ПСФ) проводили методом акцепторно-каталитической поликонденсации в среде дихлорэтана с использованием ТЭА в качестве акцептора-катализатора. При получении ненасыщенных полисульфонформалей в качестве кислотного компонента использован дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена (ХАЭТИК).

Данные полимеры охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии и турбидиметрического титрования (рис. 1). Кроме того, высокие значения выхода и приведенной вязкости синтезированных полисульфонформалей свидетельствуют о полноте протекания реакции поликонденсации в выбранных условиях. На ИК- спектрах имеются полосы поглощения сложноэфирной группы ( $1735, 1750 \text{ см}^{-1}$ ), простой эфирной связи ( $1135 \text{ см}^{-1}$ ), алифатически-ароматической простой связи ( $3050, 1580, 1500$  и ниже  $1240 \text{ см}^{-1}$ ) и отсутствуют полосы поглощения гидроксильных групп ( $3600 - 3300 \text{ см}^{-1}$ ).

Результаты турбидиметрического титрования показали, что получены блок-сополимеры, а не смесь полимеров (рис.1). С увеличением длины исходных олигомеров пороги коагуляции на дифференциальных кривых ММР смещаются в сторону больших объемов осадителя, т.е. растворимость полиэфиров улучшается.

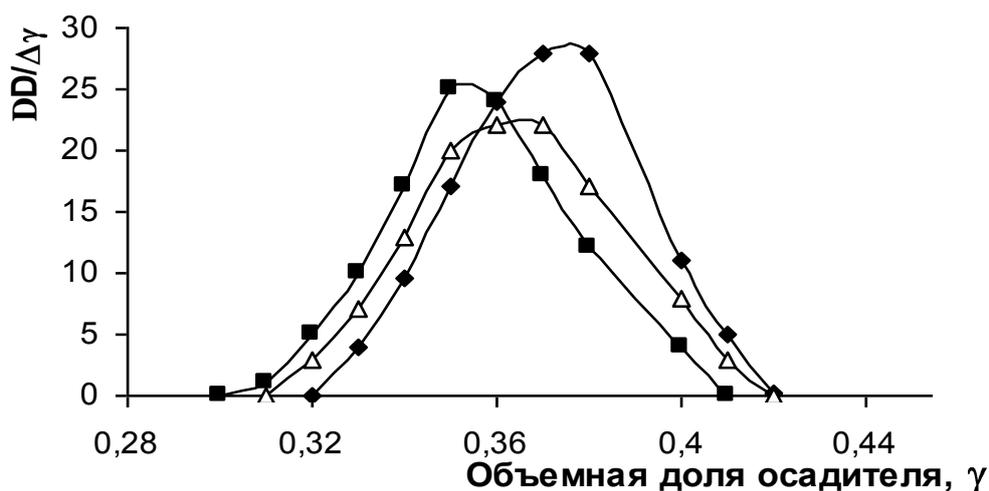


Рис. 1. Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования полисульфонформалей: ОС-1Д+ОФ-1Д (■); ОС-10Д+ОФ-10Д (Δ); ОС-20Д+ОФ-20Д (◆)

Таблица 2

### Свойства полисульфонформалей

№№	Полимеры	T <sub>c</sub> , °C	T <sub>тек</sub> , °C	ТГА, °C			σ <sub>p</sub> , МПа	ε <sub>p</sub> , %	КИ, %
				2 %	10 %	50 %			
1	ОС-1Д+ ОФ-1Д	151	240	366	452	522	84,0	12,4	36,5
2	ОС-10Д+ ОФ-10Д	146	231	370	484	517	77,8	16,9	31,5
3	ОС-20Д+ОФ-20Д	141	213	390	491	520	73,1	18,1	27,0
4	ОС-1Ф+ОФ-1Ф	170	295	383	445	520	75,9	17,2	34,5
5	ОС-10Ф+ОФ-10Ф	165	280	402	450	519	71,5	20,5	29,5
6	ОС-20Ф+ ОФ-20Ф	156	274	400	466	521	70,6	21,7	27,0
7*	ОС-1Ф+ОФ-1Ф	169	234	382	407	431	69,5	17,1	26,0
8*	ОС-10Ф+ОФ-10Ф	153	217	391	420	455	70,7	19,6	25,0
9*	ОС-20Ф+ ОФ-20Ф	150	212	398	438	493	70,2	21,9	24,5

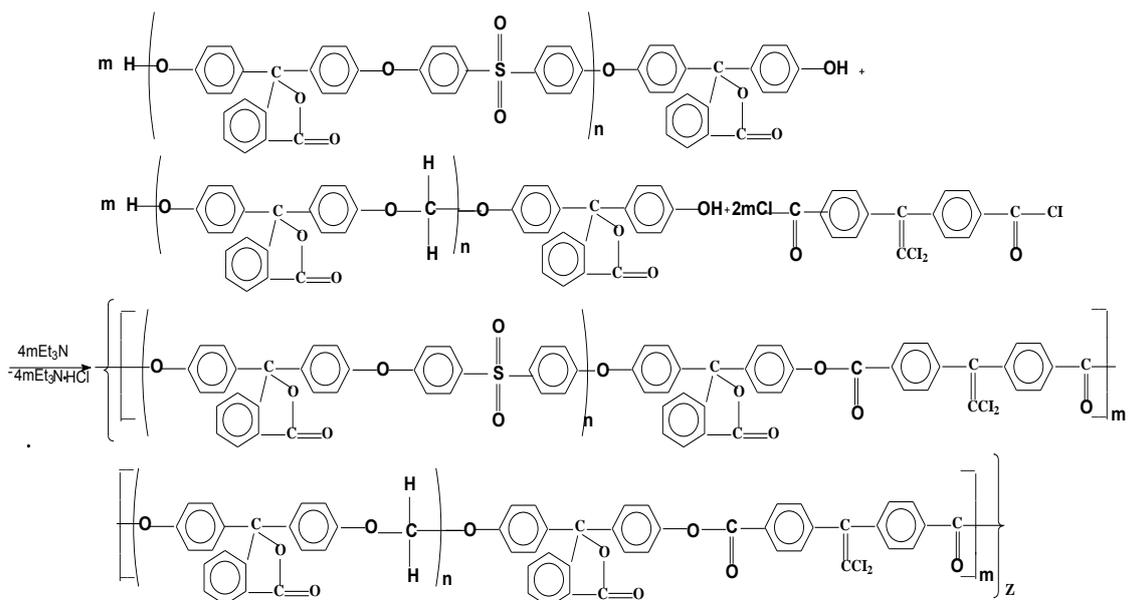
ПСФ образцов 1-6 в качестве кислотного компонента содержат остатки дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена.

\*ПСФ образцов 7-9 – эквимольной смеси дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот (ДХАТ/ИК).

В таблице 2 приведены некоторые свойства полученных полиэфиров (примеры 1-3). Полученные результаты показывают, что повышение степени конденсации исходных олигоэфиров существенно улучшает термостойкость полисульфонформалей, что объясняется насыщением макроцепи термически стойкими простыми эфирными связями и уменьшением содержания сложноэфирных групп. При этом наблюдается понижение теплостойкости,

разрывной прочности и огнестойкости и это связано с содержанием остатков дихлорангидрида ХАЭТИК, которое зависит от степени конденсации используемых олигоэфиров.

Синтезированы и охарактеризованы также полисульфонформали на основе фенолфталеиновых олигосульфонов и олигоформалей, полученные по следующей схеме (полимеры 4-6 табл.2):

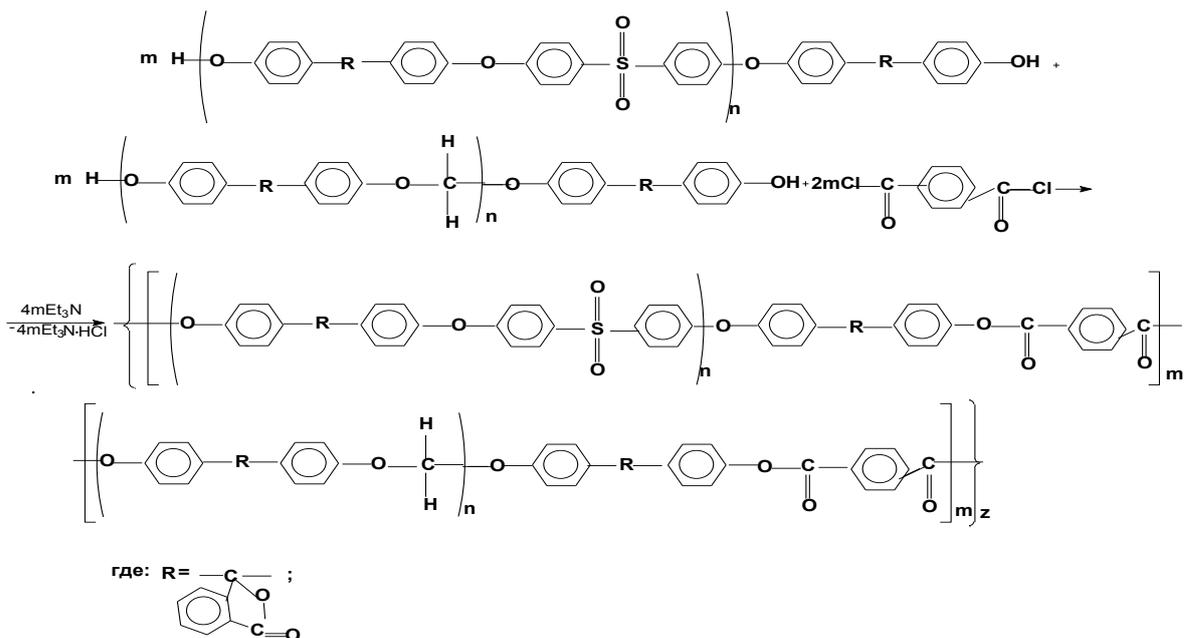


В ряду полисульфонформалей на основе фенолфталеиновых олигосульфонов и олигоформалей справедливы все закономерности, установленные для ряда ПСФ на основе диановых олигомеров. Сравнение некоторых свойств этих рядов полимеров показывает, что ПСФ на основе фенолфталеиновых олигомеров характеризуются более высокими показателями температур стеклования и текучести, а также термоокислительной стойкостью на начальной стадии испытания. На уровне 10 %-ной потери массы и выше показатели термостойкости для двух рядов уже сравниваются, что, вероятно, является результатом образования полиэфиров сетчатой структуры.

Для сравнения полисульфонформалей с ненасыщенной дихлорэтиленовой группой и без нее получены полиэфиры на основе тех же фенолфталеиновых олигосульфонов и олигоформалей, где в качестве кислотного компонента использована эквимольная смесь дихлорангидридов

изо - и терефталевой кислот (полимеры 7-9 табл.2). Сравнение показателей этих полимеров корректно по причине сходства строения и одинаковых вязкостных показателей. Такое сравнение представляет интерес с точки зрения выяснения вклада =C=CCl<sub>2</sub>-группы в показатели некоторых физико-химических свойств полимеров.

Полимеры синтезированы с выходом 95-98 % и высокими показателями приведенной вязкости (0,66-1,28 дл/г) по следующей схеме:



Сравнение полисульфонформалей на основе дихлорангидрида ХАЭТИК и эквимольной смеси дихлорангидридов тере – и изофталевой кислот (ДХАТ/ИК) показывает, что ненасыщенные ПСФ имеют значительное преимущество по теплостойкости. При сравнительно одинаковых значения температур стеклования, температуры плавления ненасыщенных ПСФ на 63-65 °С выше, что повышает температурные режимы использования указанных полимеров. Вероятно, одной из основных причин столь больших разниц в температурах плавления является наличие в структуре ненасыщенных ПСФ дихлорэтиленовой группы, которая способна при 200 °С и выше давать полимеры сетчатой структуры.

Этим же объясняется более высокую термоокислительную стойкость ПСФ на основе ХАЭТИК. Подтверждением этому является тот факт, что при одинаковых значениях 2 %-ной потери массы, 10 и 50 %-ные потери массы

происходят уже при значительно более высоких температурах. Так, разницы в термоокислительной деструкции составляют 13-34 °С (10 %-ная потеря массы) и 26-76 °С (50 %-ная потеря массы).

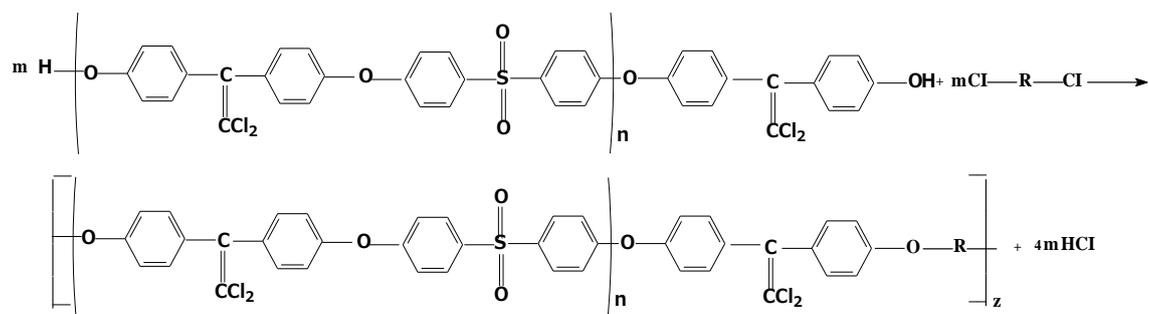
Для всех трех синтезированных рядов полисульфонформалей характерно, что с увеличением длины исходных олигомеров показатели разрывной прочности падают, что, вероятно, связано как с разрыхлением, так и с падением молекулярной массы полисульфонформалей. При этом наблюдается повышение относительного удлинения, что хорошо согласуется с предположением изменения плотности упаковки макроцепи в рядах полиэфиров. Это дополнительно подтверждается и данными турбидиметрического титрования, которые показывают улучшение растворимости полисульфонформалей с удлинением исходных олигосульфонов и олигокетонов.

Полисульфонформали на основе дихлорангидридов ДХАТ/ИК по огнестойкости значительно уступают полиэфирам, содержащим дихлорэтиленовые группы, и значения кислородного индекса находятся в пределах 24,0-26,0 %.

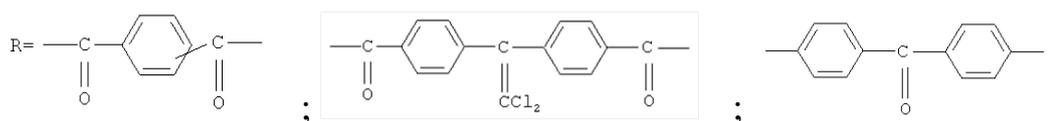
Следует также отметить, что закономерности изменения свойств, обнаруженные для первых двух рядов ПСФ на основе дихлорангидрида ХАЭТИК, полностью соблюдаются и в ряду полиэфиров на основе дихлорангидридов ДХАТ/ИК.

### **3.1.2. Синтез простых и сложных полиэфиров на основе олигосульфонов, содержащих дихлорэтиленовую группу**

На основе бисфенола 1,1- дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена в настоящей работе синтезированы олигосульфоны различной степени конденсации. С использованием этих олигомеров различными поликонденсационными методами синтезированы простые и сложные полиэфиры по следующей общей схеме:



где  $n = 1-20$ ,



Полисульфонарилаты (ПСА) получены акцепторно-каталитической поликонденсацией в среде дихлорэтана. В качестве кислотных компонентов использованы дихлорангидриды тере – и изофталевых кислот в эквимольных соотношениях, а также дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(n-карбоксифенил)этилена. (Полисульфонкетоны (ПСК) получены высокотемпературной поликонденсацией в среде диметилацетамида (или диметилсульфоксида), а в качестве дигалогенида использован 4,4'-дифторбензофенон (ДФБФ).

Для подтверждения состава и строения данных ПСА и ПСК использованы элементный анализ, ИК-спектроскопия (рис. 2), турбидиметрическое титрование и рентгеноструктурный анализ. В ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения, соответствующие простой ( $920-940 \text{ см}^{-1}$ ) и сложной ( $1200-1250, 1735, 1740 \text{ см}^{-1}$ ) эфирным связям, группе  $>\text{C}=\text{CCl}_2$  ( $980 \text{ см}^{-1}$ ), сульфонильным группам олигосульфонов ( $560-570, 1150-1170, 1290, 1300, 1320 \text{ см}^{-1}$ ), кетогруппе ( $1665 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует об образовании полимеров заданной структуры.

Исследования показали, что пленки и порошки синтезированных ПСА и ПСК, без дополнительной обработки, обладают аморфной структурой.



В таблице 3 даны результаты исследования термоокислительные стойкости синтезированных полисульфонарилатов и полисульфонкетонов. Полисульфонарилаты на основе олигосульфонов ОС-С-2 и дихлорангидрида ХАЭТИК имеют более высокие значения термической стойкости по сравнению с полсульфонарилатами на основе олигосульфонов ОС-С-2 и эквимольной смеси ДХАТ/ИК, а также полисульфонкетонов на основе тех же олигомеров и ДФБФ. Вероятно, это объясняется тем, что блок-сополиэфиры на основе олигосульфонов ОС-С-2 и ХАЭТИК содержат дихлорэтиленовую группу и в остатке дигалогенида и уже при 200 °С и выше склоны к процессу структурирования, а полимеры сетчатой структуры проявляют высокую термостойкость. Именно этим объясняются высокие значения температур 10 и, особенно, 50 %-ной потери массы полиэфиров. Для всех полиэфиров начало термоокислительной деструкции находится при 400 °С и выше. Максимальные значения термостойкости проявили полиэфиры на основе ОС-20С-2 и ХАЭТИК.

Исследование деформационно-прочностных характеристик синтезированных ароматических полиэфирсульфонов и полиэфиркетонов показало, что они проявляют высокую разрывную прочность, она находится на уровне 80,0- 97,0 МПа.

Для сравнения полученных полиэфиров с имеющимися в литературе подобными материалами в таблице 3 приведены свойства полисульфонарилатов на основе диановых олигосульфонов и дихлорангидрида ХАЭТИК (14\*\* - Аналог). Сравнение свойств показывает, что синтезированные в объеме настоящей работы полисульфонарилаты и полисульфонкетоны значительно превосходят аналогов по термоокислительной стойкости, огнестойкости и по прочностным характеристикам.

## Свойства блок-сополиэфиров

№№	Полиэфир	ТГА, °С			КИ, %	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
		2 %	10 %	50 %			
1	ОС-1С-2+ДХАИ/ТК	400	452	567	39,5	93,0	5,9
2	ОС-5С-2+ДХАИ/ТК	406	457	571	40,0	90,0	5,2
3	ОС-10С-2+ ДХАИ/ТК	409	460	572	40,5	86,8	5,2
4	ОС-20С-2 + ДХАИ/ТК	416	470	576	41,0	85,5	4,4
5	ОС-1С-2+ ХАЭТИК	410	476	590	46,0	97,0	6,3
6	ОС-5С-2+ ХАЭТИК	412	480	594	46,0	96,0	6,1
7	ОС-10С-2+ ХАЭТИК	416	491	599	45,5	96,5	6,0
8	ОС-20С-2+ ХАЭТИК	420	490	603	46,0	95,3	5,8
9	ОС-1С-2+ ДФБФ	404	450	560	41,0	91,0	10,4
10*	ОС-1С-2+ ДФБФ	400	450	547	42,0	90,0	10,0
11	ОС-5С-2+ ДФБФ	407	460	545	40,5	91,0	12,4
12	ОС-10С-2+ ДФБФ	410	465	540	40,5	84,4	13,3
13	ОС-20С-2+ ДФБФ	410	460	535	41,5	80,0	13,7
14**	Аналог	330-400	400-450	500-535	30-37	57-84	11-30

\*Полиэфир получен в диметилсульфоксиде.

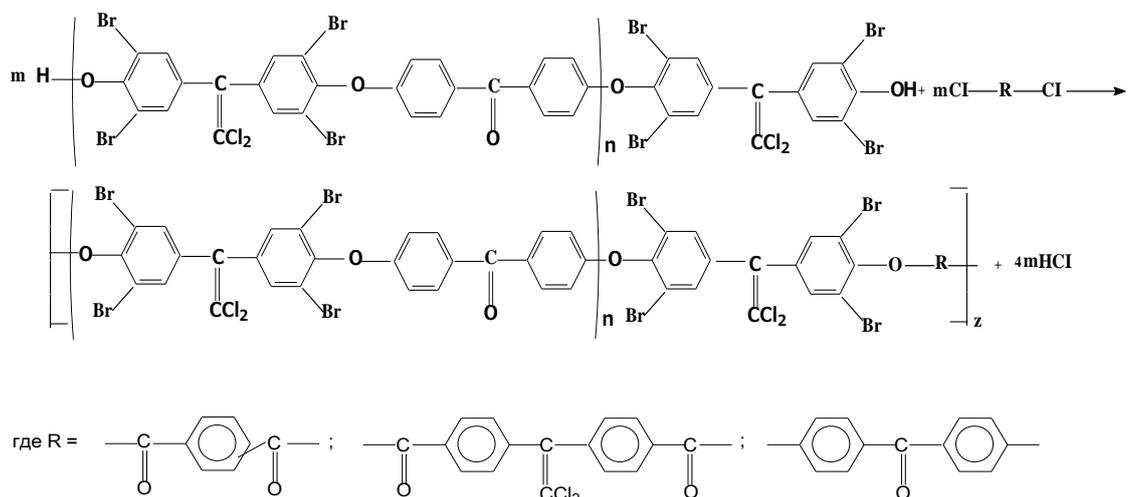
\*\*В качестве аналога взяты полиэфирсульфоны на основе диановых и фенолфталеиновых олигосульфонов и дихлорангидридов различных кислот.

### 3.2. Простые и сложные полиэферы на основе бромсодержащих олигомеров

В работе получены и использованы различные олигомеры на основе бисфенола 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-п-оксифенил)этилен.

#### Синтез простых и сложных полиэфиров на основе олигокетонов, содержащих дихлорэтиленовую группу

С использованием указанных олигомеров синтезированы полиэфиркетоны (ПЭК) и поликетонарилаты (ПКА). Получение ПЭК и ПКА в общем виде можно выразить следующей схемой:



$$n = 1-20; \quad z = 2-100$$

Высокие показатели выхода и приведенной вязкости вместе с данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и турбидиметрического титрования свидетельствуют о полноте протекания реакции поликонденсации между олигомерами и 4,4'-дифторбензофеноном, в случае получения ПЭК, и смесью ДХАТ/ИК и ХАЭТИК, в случае ПКА.

Данные полиэфиры проявляют очень высокие термомеханические показатели и это связано с наличием в макромолекулах большого количества объемных атомов брома, а последние во многом определяют свойства полимеров, включая и термомеханические. Температуры стеклования ПЭК и ПКА находятся в интервале 200-280 °С и изменяются в зависимости от состава и строения.

ПЭК и ПКА показали достаточно высокую термостойкость в воздухе. Для полиэфиров 2 %-ая потеря массы соответствуют 400 °С и выше (табл.4).

Наличие таких полярных групп и связей, как  $>\text{C}=\text{CCl}_2$  и Br, увеличивает межмолекулярное взаимодействие макромолекул и как следствие повышает механические свойства полимеров.

## Свойства полиэфиркетонов и поликетонарилатов

№№	ПЭК и ПКА	ТГА, °С		КИ, %	$\sigma_{p..}$ , МПа	$\epsilon_{p..}$ , %
		2 %	50 %			
1	ОК-1ТБС-2 + ДХАТ/ИК	400	526	50,5	99,0	8,6
2	ОК-5ТБС-2 + ДХАТ/ИК	396	530	51,0	102,6	8,2
3	ОК-10ТБС-2 + ДХАТ/ИК	410	557	51,0	109,3	8,0
4	ОК-20ТБС-2 + ДХАТ/ИК	419	600	52,0	116,4	7,5
5	ОК-1ТБС-2 + ХАЭТИК	374	530	54,0	94,6	7,0
6	ОК-5ТБС-2 + ХАЭТИК	387	540	54,5	95,0	7,4
7	ОК-10ТБС-2 + ХАЭТИК	400	560	55,5	96,9	6,9
8	ОК-20ТБС-2 + ХАЭТИК	406	550	56,0	99,1	5,5
9	ОК-1ТБС-2 + ДФБФ	393	539	51,0	79,0	16,6
10	ОК-5ТБС-2 + ДФБФ	400	540	51,5	79,5	16,0
11	ОК-10ТБС-2 + ДФБФ	416	550	51,0	82,5	13,9
12	ОК-20ТБС-2 + ДФБФ	400	548	52,0	80,0	14,5

Из таблицы 4 видно, что полиэфиркетоны на основе олигокетонов проявляют разрывную прочность в пределах 79,0-116,4 МПа. Эти показатели очень высоки для полиэфиркетонов и поликетонарилатов. Насыщение макромолекул полиэфиркетонов и поликетонарилатов атомами галогенов положительно сказывается на огнестойкость полимеров. Они характеризуются высокими показателями огнестойкости, выраженные через кислородный индекс (50,5-56,0 %). ПЭК и ПКА сами не горят, только обугливаются, и не поддерживают горение.

### 3.3. Разработка новых способов получения полиэфиркетонов

К настоящему времени синтезировано значительное количество полиэфиркетонов разной структуры и разработаны различные методы их синтеза. При этом большое внимание уделяется как свойствам конечных продуктов, так и технологичности процесса синтеза.

Представляется весьма перспективным получение полиэфиркетонов с использованием дигалогенида- 4,4'-дихлорбензофенона. Однако, в

диметилсульфоксиде, даже за 30 ч. синтеза, не удается получить ПЭК с приведенной вязкостью 0,4 дл/г. Полимеры получаются только при использовании 4,4'-дифторбензофенона, а последнее удорожает конечный продукт в разы, что ограничивает их использование.

В настоящей работе предпринята попытка получения ароматических полиэфиркетонов в диметилсульфоксиде. Данный растворитель широко применяется при получении полисульфонов и полиэфирсульфонов. Он хорошо растворяет бисфенолы и их соли, сам хорошо растворяется в воде и потому полиэфирсы легко отмываются от него. Однако ароматические полиэфиркетоны по ходу синтеза из него выпадают, не достигнув высоких молекулярных масс.

Разработанный способ состоит в том, что после получения Na, K-солей бисфенола к раствору добавляют расчетное количество 4,4'-дихлорбензофенона и синтез проводят при 160-170 °С в течение 3 часов. Далее добавляют недостающее количество 4,4'-дифторбензофенона с пятикратным (по отношению к ДМСО) количеством N,N-диметилацетамида и проводят синтез еще 3 часа. Исследования показали, что при таких режимах синтеза ароматические полиэфиркетоны получаются с количественным выходом (96-98 %) и высокими вязкостными показателями ( $\eta = 1,2- 1,6$  дл/г). Полученные полиэфиркетоны легко отмываются от солей и органических растворителей, дают прозрачные, прочные и эластичные пленки. Эффективность и экономичность данного способа состоит в следующем:

- реакция взаимодействия дифенолята с дигалогенбензофеноном в смеси диметилсульфоксида и N,N-диметилацетамида позволяет получить полиэфиркетоны с заменой 10-90 % 4,4'-дифторбензофенона на 4,4'-дихлорбензофенон;
- полиэфиркетон легко отмывается от органического растворителя;

- полимеры получают с количественным выходом и высокими показателями приведенной вязкости, исключается процесс гелеобразования;
- синтез проходит при сравнительно «мягких» условиях по сравнению с синтезом в дифенилсульфоне.

Суть нового способа синтеза ПЭК состоит в том, что, проведя первую стадию синтеза в диметилсульфоксиде, достигаем высокую скорость прохождения реакции с участием малоактивного 4,4'-дихлорбензофенона. Из-за недостатка последнего в растворе образуются в зависимости от соотношения исходных мономеров олигомеры со степенями конденсации  $n = 1-20$ . При этом олигомеры еще остаются в растворе, что очень важно. В дальнейшем, чтобы избежать выпадения продукта реакции добавляют N,N-диметилацетамид в пять раз больше, чем ДМСО, вносят недостающее количество 4,4'-дифторбензофенона и продолжают реакцию. Такое поэтапное использование различной среды позволяет заменить дигалогенид на более доступный.

Таким образом, разработанный метод сокращает время синтеза и понижает температурный режим, исключает крайне нежелательное явление как гелеобразование и позволяет получить полиэфиркетон с высокой молекулярной массой.

В настоящей работе разработан еще один способ получения ароматических полиэфиркетонов. Суть предлагаемого способа получения полиэфиркетонов с использованием дифенолятов и дигалогенидов состоит в том, что синтез проводят в две стадии. На первой стадии осуществляют взаимодействие диоксисоединений с 4,4'-дихлорбензофеноном в присутствии карбоната калия в N,N-диметилацетамиде в токе азота при одновременной загрузке всех реактивов и растворителя в течение 3 часов при 160-165 °С. На второй стадии проводят взаимодействие между образовавшимися олигомерами с концевыми феноксидными группами с 4,4'-дифторбензофеноном в течение 4 часов в тех же условиях.

По данному способу полиэфиры получаются с большим выходом (до 98 %) и высокими вязкостными показателями ( $\eta_{\text{пр}} > 2,0$  дл/г). Кроме того, использование карбоната калия вместо концентрированного раствора щелочей позволяет одновременно загрузить все компоненты, что также значительно упрощает процесс синтеза.

## ВЫВОДЫ

1. Различными методами поликонденсации получен ряд новых сополимеров и блок-сополимеров, отличающихся составом и строением, а также разработаны методы регулирования свойств ароматических блок-сополиэфиров в желаемом направлении путем введения некоторых структурных звеньев в макромолекулы.

2. Разработанные новые способы позволяют получить полиэфиркетоны с количественным выходом и высокими значениями вязкости при относительно мягких условиях и за короткое время без признаков гелеобразования.

3. Показано, что синтезированные блок- и сополиэфиры по своим эксплуатационным характеристикам заметно превосходят аналогичные характеристики промышленных полиэфиров. Установлено, что полиэфиры на основе различных дихлорэтиленсодержащих диоксисоединений и дигалогенидов обладают высокими термо-, тепло- и огнестойкостью, деформационно-прочностными характеристиками.

4. Синтезированные полиэфиры с дихлорэтиленовыми группами в основной цепи при термической обработке дают пространственные структуры. Последние заметно отличаются по деформационно-прочностным характеристикам.

5. Пленкообразующие способности из раствора в низкипящих органических растворителях открывают синтезированным полиэфирам большую перспективу в качестве пленочных материалов, покрытий и клеев. Некоторые бромсодержащие синтезированные блок-сополимеры

представляют интерес как негорючие и высокопрочные материалы конструкционного назначения.

6. Доступность исходного сырья и высокие показатели основных характеристик полимеров полученных на их основе, а также простота и высокоэкономичность разработанных способов получения блок- и сополиэфиров дают основание считать их промышленно перспективными полимерными материалами.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Лукожев Р.В. Ароматические полиэфиркетоны блочного строения / Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч.// Тез. Всерос. Молодеж. конф., г.Уфа, 2012. – С.12.
2. Лукожев Р.В. Синтез полиэфиркетонов на основе бисфенолов различного строения/ Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч, Инаркиева З.И.// Известия ЧГПИ. 2012. № 6. - С.239-243.
3. Лукожев Р.В. Блок-сополимеры на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена / Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч, Хасбулатова З.С. // Вестник химии, биологии и экологии. Грозный. 2013. -С.193-201.
4. Лукожев Р.В. Синтез и свойства ненасыщенных полиэфиркетонов блочного строения / Лукожев Р.В. Хараев А.М. Бажева Р.Ч, Керефова Л.Ю.// Пластические массы. 2012. № 12. – С. 38-42.
5. Лукожев Р.В. Полимер-полимерные композиционные материалы на основе сложных полиэфиров / Лукожев Р.В.,Хараев А.М., Мисирова Х.М., Бесланеева З.Л., Инаркиева З.И. // «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Технология. Применение. Экология». Докл. Междунар. конф. («Композит-2013»). Саратов. 2013. – С. 95-97.
6. Патент РФ № 2012110570/04, 20.03.2012 / Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хочуев И.Ю., Бесланеева З.Л. Способ получения полиэфиркетонов // Патент 2494118 от 27.09.13. Бюл. № 27.
7. Патент РФ № 2012113762/04 06.04.2012 / Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Казанчева Ф.К. Огнестойкие блок-сополиэфиркетоны // Патент 2497839 от 10.11.13. Бюл. № 31.
8. Лукожев Р.В. Блок-сополикарбонаты с улучшенной перерабатываемостью/ Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч, Хасбулатова З.С.// Химия: состояние, перспективы развития. Мат. Всерос. н-п. конф. Грозный, 2014. – С.31-36.
9. Лукожев Р.В. Получение ароматических полиэфиров с дихлорэтиленовой группой/ Лукожев Р.В., Керекмезов К.К., Инаркиева З.И.// Мат. Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА-2014». Нальчик, 2014. – С.161-164.
10. Лукожев Р.В. Ароматические блок-сополимеры в качестве термостойких конструкционных и пленочных материалов/Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Чайка А.А., Инаркиева З.И.// Пластические массы. 2013. № 9, – С. 22-26.
11. Патент РФ № 2012113761/04 06.04.2012 / Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Способ получения полиэфиркетонов // Патент 2505557 от 27.01.2014. Бюл. №3.
12. Лукожев Р.В. Исследование закономерностей синтеза ненасыщенных ароматических полиэфиров /Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Бажева Р.Ч., Хараев А.М.// Химия: состояние, перспективы развития: Мат. Междунар. н-пр. конф., - Грозный: Изд-во ЧГПИ, 2014. – С. 27-33.
13. Лукожев Р.В. Дихлордифенилтрихлорметилметан и его производные в качестве мономеров для синтеза олигомеров и полимеров / Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Бажева Р.Ч., Хараев А.М.// Химия: состояние, перспективы развития: Мат. Междунар. н-пр. конф. - Грозный: Изд-во ЧГПИ, 2014. – С. 53-56.
14. Патент РФ № 2012113760/04 06.04.2012 / Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Керефова Л.Ю. Огнестойкий ненасыщенный полиэфиркетон // Патент 2529030 от 27.09.2014 г. Бюл. 27.
15. Лукожев Р.В. Синтез и свойства полиариленэфиркетонов на основе некоторых производных хлорала /Лукожев Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б.// Пластические массы. 2014. № 5-6, – С. 24-27.
16. Лукожев Р.В. Синтез полиэфиров на основе олигосульфонов, содержащих дихлорэтиленовую группу/ Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Ошроева Р.З., Балаева С.М. Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2014. Т. IV. № 6. - С. 62-68.
17. Лукожев Р.В. Ароматические блок-сополиэфиры с дихлорэтиленовой группой/ Лукожев Р.В., Хараева Р.А., Хараев А.М.// Матер. Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА-2015». Нальчик, 2015. - С.153.