

На правах рукописи

ЧАЙКА АННА АЛЕКСАНДРОВНА

**АРОМАТИЧЕСКИЕ БЛОК-СОПОЛИСУЛЬФОНАРИЛАТЫ В КАЧЕСТВЕ
ОГНЕСТОЙКИХ И ТЕРМОСТОЙКИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ПЛЕНОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Нальчик – 2006 г

Работа выполнена в Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М.Бербекова, г.Нальчик

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Хараев Арсен Мухамедович



Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Зайков Геннадий Ефремович

Доктор химических наук, профессор
Шустов Геннадий Борисович

Ведущая организация – Кабардино-Балкарская государственная
сельскохозяйственная академия

Защита состоится «25» ноября 2006 г. в 13⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета Д.212.076.09 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М.Бербекова по адресу: 360004, КБР, г.Нальчик, ул.Чернышевского, 173, КБГУ

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М.Бербекова

Автореферат разослан «23» октября 2006 г

Ученый секретарь
Диссертационного Совета
д.х.н., профессор



Борукаев Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Научно-технический прогресс требует создания новых синтетических материалов с заранее заданным комплексом ценных свойств и работающих под воздействием различных внешних факторов. Ароматические полимеры, благодаря присущему им комплексу ценных свойств, находят широкое применение в различных областях техники: для производства изделий с высокими термическими, механическими и электрическими свойствами. В связи с необходимостью использования полимеров в жестких условиях эксплуатации (воздействие высокой температуры, открытого пламени, ударной нагрузки) актуальной задачей является создание тепло-, термо- и огнестойких полимерных материалов с высокими механическими и диэлектрическими свойствами.

Решение этой проблемы может быть осуществлено двумя путями - созданием новых или модификацией существующих полимеров, выпускаемых в промышленном масштабе. В зависимости от конкретной решаемой задачи оба направления являются эффективными.

Понижение горючести при одновременном улучшении и других эксплуатационных характеристик полимерных материалов и по сегодняшний день остается актуальной задачей. Эта задача актуальна также и для таких перспективных высокотеплостойких термопластов, как поликарбонаты, полисульфоны, блок-сополисульфонкарбонаты и полизифиркетоны.

Целью работы является синтез новых ароматических блок-сополисульфонкарбонатов, обладающих повышенной термо- и огнестойкостью и улучшенными механическими характеристиками

В связи с этим задачами настоящего исследования являлись:

- синтез новых ароматических блок-сополисульфонкарбонатов с повышенной устойчивостью к горению на основе галогенсодержащих мономеров, как 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этилена (ДХДОФЭ), дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этилена (ХАЭТИК) и создание на базе полученных полимеров новых перспективных конструкционных и пленочных материалов;
- установление закономерностей синтеза и исследование физико-химических свойств ароматических блок-сополисульфонкарбонатов;
- изучение влияние химического строения и состава полимеров, исследование влияния термического структурирования на физико-химические свойства полизифиров.

Следует отметить, что полученные в настоящей диссертации полимеры опираются на доступное отечественное сырье. Так, мономеры, содержащие дихлорэтиленовую группу в молекулах могут быть легко получены из хлорала.

Научная новизна:

- разработаны три новых ряда блок-сополисульфонарилатов (БСП-7Д, БСП-7Ф и БСП-7Х) на основе ненасыщенных галогенсодержащих мономеров – производных хлорала, обладающих повышенной тепло-, термо- и огнестойкостью. Показано положительное влияние малых (до 10 масс.%) добавок олигомеров на примере олигоариленсульфоноксида (ОАСО – 10Д);
- установлены оптимальные условия акцепторно-катализитической поликонденсации при получении ненасыщенных ароматических полиэфиров блочного строения;
- определены физико-химические свойства полученных галогенсодержащих блок-сополисульфонарилатов; показана возможность направленного изменения свойств полученных ароматических полиэфиров путем регулирования состава и строения олигоарилатных блоков, а также введения полярных групп в макромолекулы полимеров;
- показана возможность получения высокотермостойких, гидролитически стабильных полимеров пространственно-сетчатой структуры путем термических превращений по дихлорэтиленовой группе.

Практическая значимость. На основании проведенных исследований разработаны закономерности синтеза блок-сополисульфонарилатов на основе различных моно- и олигомеров. Утилизируя хлораль, расширен ассортимент огне-, тепло- и термостойких полимерных материалов с высокими механическими и диэлектрическими свойствами. Показана возможность создания материалов пространственной структуры путем термообработки полиэфиров, способных эксплуатироваться при высоких температурах в течение продолжительного времени.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на: Всероссийской научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2005); Двадцать шестой международной конференции и выставки «Композиционные материалы в промышленности» Ялта – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология» (Ялта 2006); Международной научно-практической конференции «Окружающая среда и здоровье». (Пенза 2006 г), VI Международной научной конференции «Состояние биосферы и здоровье людей. (Пенза 2006).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, обсуждение результатов и экспериментальную часть, а также выводов, библиографического списка литературы. Работа изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 24 таблицы, 23 рисунка. Список используемой литературы включает 252 ссылки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

I. Синтез и свойства ароматических олиго- и полиэфиров

Исследование закономерностей синтеза ненасыщенных полиэфиров

Предметом данного раздела является изучение влияния некоторых факторов на выход и приведенную вязкость блок-сополисульфонарилатов. В качестве объекта исследования выбран блок-сополисульфонарилат на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена (ДХДОФЭ), 4,4'-диоксифенилпропана, олигоариленсульфоноксида ОАСО-10Д и смеси дихлорангидридов фталевых кислот (БСП-7Д), где бисфенолы взяты в эквимольных соотношениях, а ОАСО-10Д составляет 10 масс.% от количества бисфенолов. Основными параметрами, определяющими свойства полимеров, полученных в условиях акцепторно-катализитической поликонденсации, являются природа исходных реагентов и растворителя, температура и продолжительность реакций, а также концентрации акцептора-катализатора и исходных веществ.

В результате проведенных исследований определены оптимальные условия синтеза блок-сополисульфонарилата методом акцепторно-катализитической поликонденсации: растворитель – 1,2-дихлорэтан; температура реакции 20°С; время синтеза 60 минут; количество акцептора-катализатора (триэтиламина) – двойной избыток по отношению к бисфенолам; концентрация раствора 0,6 моль/л.

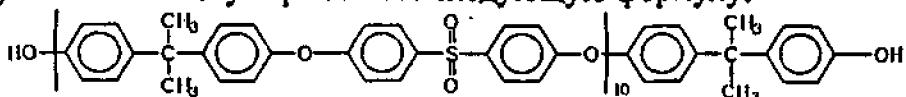
Синтез и свойства ароматического олигосульфона ОАСО-10Д

Синтез олигоариленсульфоноксида ОАСО-10Д проводили высокотемпературной поликонденсацией в среде аprotонного диполярного растворителя, диметилсульфоксида. Реакцию проводили между динатриевой солью 4,4'-диоксидифенилпропана (диана) и 4,4'-дихлордифенилсульфоном (ДХДФС).

Синтез олигоариленсульфоноксида проводили при мольном соотношении: диан : ДХДФС- 11:10.

Некоторые свойства олигоариленсульфоноксида таковы: η_{sp} = 0,13 дл/г; $T_{разм.}$ = 178-180°С. Содержание гидроксильных групп, %: вычислено – 0,73, найдено – 0,79.

Полученный олигосульфон имеет следующую формулу:



Строение ОАСО-10Д подтверждено результатами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

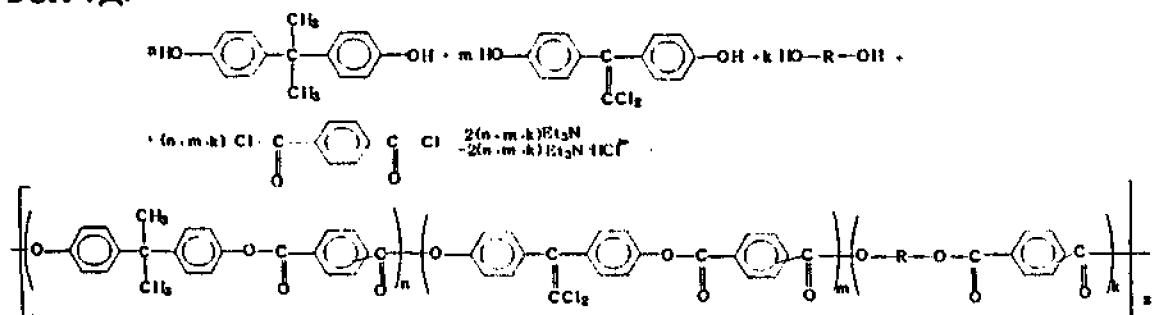
Элементный анализ ОАСО-10Д показал:

$$\frac{\text{Вычислено}}{\text{Найдено}} : C \bullet \frac{73,56}{73,40}; H \bullet \frac{5,11}{4,82}$$

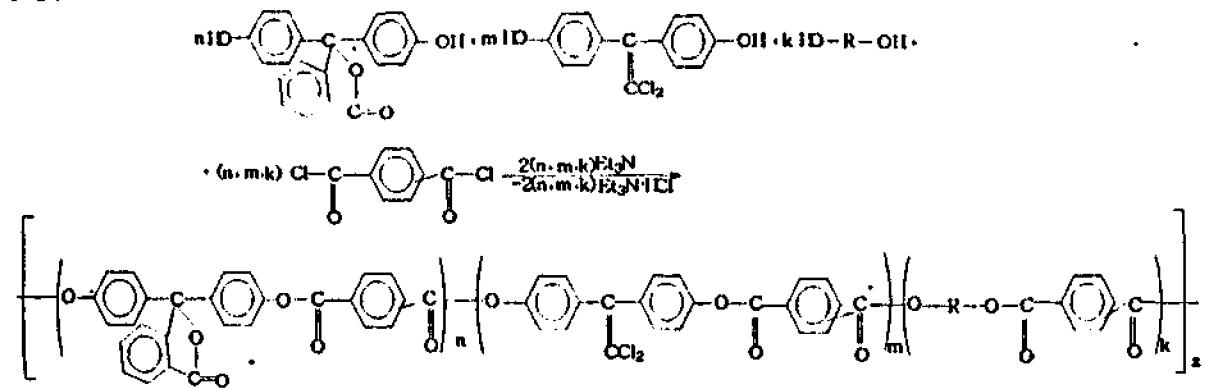
Синтез и свойства ненасыщенных галогенсодержащих блок-сополимеров

Соблюдая все найденные закономерности синтеза в объеме настоящей работы получены три ряда галогенсодержащих блок-сополимеров различного состава и строения по следующим реакциям:

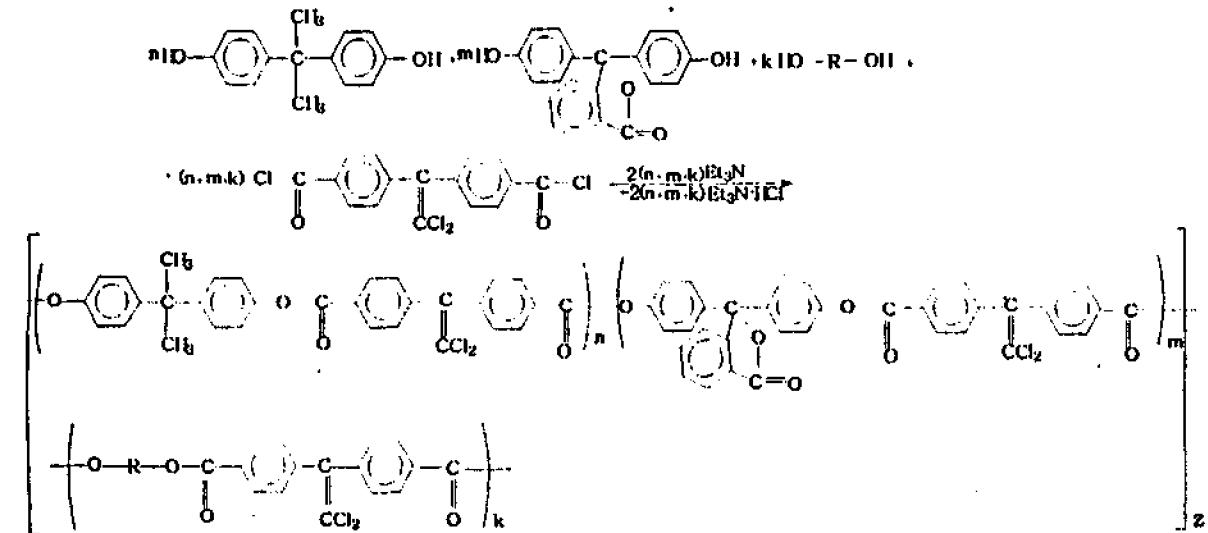
БСП-7Д:



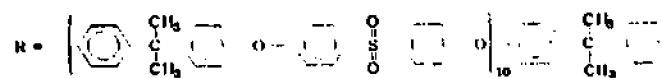
БСП-7Ф:



БСП-7Х:



зде:



Во всех трех рядах БСП полимеры получены с высокими показателями приведенной вязкости и выхода. Значения приведенной вязкости полиэфиров находятся в пределах 0,80-1,42 дL/г.

Строение полученных блок-сополимеров подтверждено методами элементного анализа, ИК-спектроскопии.

Рентгеноструктурные исследования показали, что все полученные блок-сополимеры являются аморфными с небольшими включениями кристаллических фаз.

II. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕНАСЫЩЕННЫХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Полидисперсность и растворимость

Исследование полидисперсности блок-сополисульфонарилатов проводилось методом турбидиметрического титрования на приборе ФЭК-56М. Результаты турбидиметрического титрования подтвердили образование блок-сополимеров.

Исследования показали, что все предлагаемые в настоящей работе блок-сополимеры характеризуются достаточно низкой полидисперсностью. Показано, что порог коагуляции БСП-7Д возрастает с увеличением содержания хлорсодержащего бисфенола, что, вероятно, связано с полярностью $>\text{C}=\text{CCl}_2-$ группы, и в связи с этим, лучшей растворимостью данных полимеров.

В ряду блок-сополимеров БСП-7Ф преобладание в структуре БСП остатков фенолфталеина приводит к улучшению растворимости из-за разрыхления структуры и потому пороги коагуляции для таких полимеров лежат в области высоких значений объемов осадителей. Такая же закономерность наблюдается и в ряду БСП-7Х, где в качестве кислотного компонента выступает дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена.

Молекулярные массы синтезированных блок-сополисульфонарилатов находятся в интервале 30000-60000. Полиэфиры растворимы в таких органических растворителях, как хлороформ, дихлорэтан, тетрахлорэтан, тетрагидрофуран и т.д. Показано, что на растворимость БСП влияет температура и время термообработки. Для достижения полной нерастворимости БСП-7Д с эквимольным соотношением исходных мономеров достаточна термообработка при 250⁰С в течение 100 часов или при 300⁰С в течение 10 часов.

Термомеханический анализ

Термомеханические испытания синтезированных блок-сополисульфонарилатов показали, что значения температур стеклования и текучести сильно зависят от состава и строения исходных веществ и находятся в интервале 208-295⁰С и 250-360⁰С соответственно.

Исследования показали, что полиэфиры ряда БСП-7Д обладают относительно не высокими термомеханическими свойствами. В зависимости от соотношения исходных бисфенолов в ряду блок-сополимеров БСП-7Д температура стеклования меняется только на 10⁰С (табл.1).

Такие низкие значения T_{cr} можно объяснить наличием в структуре макроцепи остатков дихлорангидрида изофтальевой кислоты и

олигоариленсульфоноксида ОАСО-10Д. Кроме того следует отметить, что и сами полиарилаты на основе диана и ДХДОФЭ, содержащие в структуре изопропилиденовой и $>\text{C}=\text{CCl}_2$ групп, характеризуются не высокими показателями температур стеклования. Иная картина относительно температур текучести. В ряду полиэфиров БСП-7Д с увеличением доли бисфенола ДХДОФЭ температура текучести изменяется с 250 $^{\circ}\text{C}$ до 350 $^{\circ}\text{C}$. Вероятно, причиной такого роста является насыщение макроцепи группой $>\text{C}=\text{CCl}_2$, которая содержит ненасыщенную связь и полимеры склонны к структурированию.

Использование фенолфталеина в качестве одного из бисфенолов для ряда блок-сополисульфонарилатов БСП-7Ф, т.е. введение в качестве мостиковой группы объемных кардовых группировок в структуру полимеров, как и следовало ожидать, значительно повышает температуру стеклования и текучести блок-сополимеров. Так $T_{\text{ст}}$ полизифиров в данном ряду с уменьшением остатков фенолфталеина меняется с 260 $^{\circ}\text{C}$ до 217 $^{\circ}\text{C}$, а $T_{\text{тек}}$ с 330 $^{\circ}\text{C}$ до 350 $^{\circ}\text{C}$. Уменьшение значений $T_{\text{ст}}$ в данном ряду объясняется падением доли остатков мономера с кардовой группировкой и насыщением макромолекулы полярной $>\text{C}=\text{CCl}_2$ – группой. Однако, последнее как раз и способствует сохранению значений $T_{\text{тек}}$, а то и несколько повышает данный показатель.

Таблица 1
Результаты термомеханического анализа блок-сополисульфонарилатов

БСП	БСП на основе бисфенолов, моль, %		$T_{\text{ст}}$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{тек}}$, $^{\circ}\text{C}$
	Диан	ДХДОФЭ		
БСП-7Д(*)	100	0	207	250
	75	25	210	255
	50	50	210	270
	25	75	215	310
	0	100	217	350
БСП-7Ф(*)	Фенолфталеин	ДХДОФЭ		
	100	0	260	330
	75	25	254	325
	50	50	250	320
	25	75	227	340
БСП-7Х(**)	Диан	Фенолфталеин		
	100	0	218	280
	75	25	230	310
	50	50	256	320
	25	75	280	350
	0	100	295	360

(*) БСП-7Д и БСП-7Ф в качестве кислотного компонента содержат остатки дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот (50:50);

(**) БСП-7Х в качестве кислотного компонента содержат остатки дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена.

Полиэфиры ряда БСП-7Х отличаются более высокими показателями T_{ct} и T_{tek} . Это объясняется насыщением макроцепи полизифиров в этом ряду остатками фенолфталеина. Кроме того и количество групп $>C=CCl_2$ здесь больше, поскольку в качестве кислотного компонента здесь выступает ХАЭТИК, а следовательно, при образовании пространственно-структурных полимеров они имеют большую частоту сшивок.

Исследования T_{ct} пространственно-структурных блок-сополисульфонарилатов показали, что они сильно зависят от температуры и времени структурирования. Так, T_{ct} данных образцов выше, чем T_{ct} линейных для ряда БСП-7Д на 25-32 $^{\circ}$ С. Максимальные значения T_{ct} достигаются за 250 часов термообработки при 200 $^{\circ}$ С или за 0,5 ч при 300 $^{\circ}$ С.

Исследована кинетика структурирования на пленочных образцах при изменении времени структурирования при постоянстве температуры (200 $^{\circ}$ С) и при изменении температуры от 200 $^{\circ}$ С до 300 $^{\circ}$ С при постоянстве времени экспозиции 0,5 часов. В качестве объекта исследования был выбран блок-сополисульфонарилат из ряда БСП-7Д, где бисфенолы взяты в эквимольных количествах. Измерения проводили на ИК-спектрофотометре «Perkin-Elmer» в диапазоне 800-1100 cm^{-1} . Процесс структурирования контролировали по интенсивности полосы поглощения в области 980 cm^{-1} , соответствующей связи в группе $>C=CCl_2$. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения в области 900 cm^{-1} , относящуюся к двойной связи ароматического кольца.

Из рис.1 видно, что при времени выдержки до 100 часов наблюдается резкое уменьшение относительной интенсивности поглощения I/I_0 , после чего кривая выходит на насыщение. Очевидно, уменьшение I/I_0 свидетельствует о протекании процесса структурирования, связанное с раскрытием двойной связи $>C=CCl_2$ -группы.

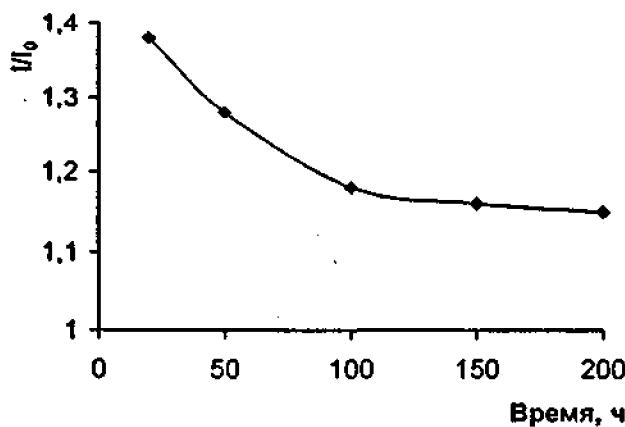


Рис.1. Зависимость относительной интенсивности полос поглощения группы $>C=CCl_2$ БСП-7Д от времени структурирования

К аналогичным выводам приводит анализ зависимости относительной интенсивности поглощения от температуры термообработки образца (рис.2). По-видимому, в исследуемой температурной области с увеличением температуры увеличивается интенсивность структурирования.

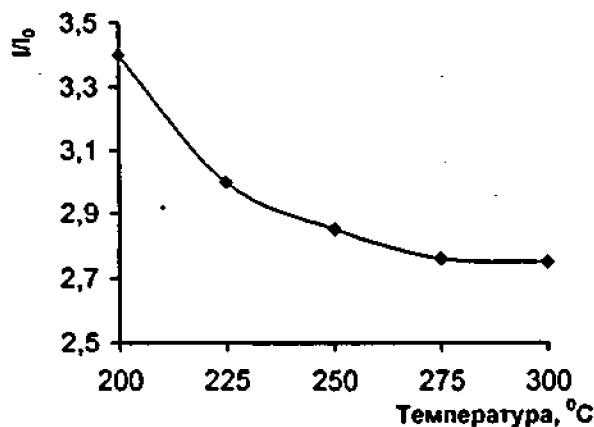


Рис.2. Зависимость относительной интенсивности полос поглощения группы $>\text{C}=\text{CCl}_2$ БСП-7Д от температуры структурирования (время 0,5 ч)

Деформационно-прочностные свойства

Прочностные свойства блок-сополисульфонарилатов изучены на машине для растяжения модели МРС-500 с постоянной скоростью деформирования 40мм/мин при 20°C. Исследованы такие механические характеристики полученных полизифиров, как прочность на разрыв, разрывное удлинение и ударная вязкость.

Результаты исследования показывают, что блок-сополисульфонарилаты обладают высокими прочностными показателями. Прочность на разрыв синтезированных полизифиров лежит в интервале 74-102 МПа, а относительное удлинение 13,5-60,0 %.

Прочностные характеристики зависят от состава блок-сополимеров. Данная зависимость хорошо отслеживается в ряду БСП-7Х, где с ростом доли фенолфталеина в полизифире разрывная прочность меняется с 90 до 100 МПа при соответствующем понижении относительного удлинения с 60,0 до 17,6 %. Такое изменение деформационно-прочностных свойств связано насыщением макроцепи остатками фенолфталеина со своей кардовой группировкой и группой $>\text{C}=\text{CCl}_2$, повышающих межмолекулярное взаимодействие и образующих жесткую структуру.

В рядах БСП-7Д и БСП-7Ф наилучшие деформационно-прочностные показатели имеют полизифиры с эквимолярными количествами исходных

бисфенолов. Такое изменение данных свойств можно объяснить некоторым падением значений приведенной вязкости (БСП-7Д) или насыщением полизифиров остатками ДХДОФЭ. Высокие показатели относительного удлинения являются, по всей видимости, вкладом остатков олигоариленсульфоноксида.

Ненасыщенные галогенсодержащие блок-сополисульфонарилаты при высоких температурах способны к структурированию. Из полученных результатов следует, что с увеличением плотности сшивки уменьшается разрывное удлинение полизифиров. В то время как разрывное удлинение БСП-7Д с 25%-ным содержанием остатков бисфенола 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена падает с 20,4% до 14,6%, для БСП с содержанием данного мономера в количестве 100% оно падает с 15,0% до 6%. Отсюда видно, что для БСП с высокой плотностью поперечных связей характерны низкие значения разрывного удлинения. Такому выводу не противоречат результаты и для БСП-7Ф и БСП-7Х, где исходные мономеры взяты в эквимолярных количествах.

Вместе с тем следует отметить, что пространственное структурирование положительно влияет на разрывную прочность блок-сополисульфонарилатов. Разрывная прочность последних на 50% и более выше, чем у БСП линейного строения.

Исследования ударной прочности полизифиров показали, что некоторые образцы ряда БСП-7Д характеризуются ударной прочности в пределах 100-120 кДж/м², а блок-сополисульфонарилат БСП-7Д с эквимолярными количествами исходных бисфенолов обладает особо повышенной ударной прочностью ($Ap \geq 140$ кДж/м²), которая сохраняется еще после термостарения при 200°C в течение 1000 часов.

Термогравиметрический анализ

Термостойкость синтезированных блок-сополисульфонарилатов исследована на дериватографе фирмы «МОМ» (в атмосфере воздуха) и на электронных термовесах фирмы «Seteram» (в атмосфере аргона). Из анализа полученных результатов следует, что все полученные блок-сополимеры относятся к классу термостойких полимеров. Установлено, что введение в структуру полизифиров небольшого количества олигоариленсульфоноксида ОАСО-10Д положительно влияет на термостойкость полизифиров, повышая ее на 10-20°C по сравнению с полиарилатами на основе диана, фенолфталеина и 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена.

Сравнение блок-сополисульфонарилатов ряда БСП-7Д показывает, что с ростом доли остатков бисфенола ДХДОФЭ наблюдается повышение термостойкости (табл.2). Причиной такого роста, вероятно, является изменение структуры БСП. Насыщение макроцепи последних двойной связью группы $>C=CCl_2$, очевидно, способствует образованию пространственно-структурных полизифиров, а последние, как известно, отличаются от линейных более высокими характеристиками термостойкости. Такая же закономерность в целом наблюдается и для блок-сополимеров ряда БСП-7Ф. Однако, эта закономерность четко прослеживается при исследовании 50%-ной

потери массы, где, вероятно, успевает проявить себя ненасыщенная связь. Повышение содержания остатков бисфенола 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этоксилена заметно улучшает термостойкость БСП.

Таблица 2
Термические свойства блок-сополисульфонарилатов^(*)

БСП	№№	Исходные бисфенолы, % мол.		Потеря массы, °С		
		Диан	ДХДОФЭ	2%	10%	50%
БСП-7Д	1	100	0	370	390	466
	2	75	25	383	408	471
	3	50	50	372	402	482
	4	25	75	375	413	503
	5	0	100	400	465	512
БСП-7Ф		Фенолфталеин	ДХДОФЭ			
	6	100	0	390	440	480
	7	75	25	386	435	483
	8	50	50	362	402	492
	9	25	75	385	445	510
	10	0	100	400	465	512
БСП-7Х		Диан	Фенолфталеин			
	11	100	0	340	377	500
	12	75	25	351	392	495
	13	50	50	365	400	504
	14	25	75	372	415	510
	15	0	100	390	417	530

^(*) Исследования проводились в атмосферном воздухе при скорости нагрева 5 град/мин

Введение в структуру блок-сополисульфонарилатов остатков дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этоксилена также положительно влияет на термостойкость полизифиров. Здесь разница в термостойкостях составляет 30-50°С.

Деструктивные процессы в инертной среде протекают при значительно более высоких температурах, чем на воздухе. Так, например, температуры 2%-ной потери массы блок-сополисульфонарилатов в инертной среде на 50-70°С выше, чем на воздухе. Это говорит о роли кислорода воздуха в термоокислительной деструкции указанных блок-сополимеров.

Сравнительный анализ результатов ТГА линейного и пространственно-структурированного блок-сополисульфонарилата (табл.3) показал, что путем термообработки можно повысить термостойкость синтезированных полизифиров линейного строения.

Таблица 3

Термические свойства структурированного блок-сополисульфонатата на основе диана и 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена (50: 50) ^()*

Время термообработки, ч	Потеря массы, $^{\circ}\text{C}$		
	2%	10%	50%
-	372	402	482
250	387	416	496
500	394	427	517
750	400	431	510
1000	398	426	504
1250	381	400	466

^(*) Термическое структурирование проводилось на воздухе при температуре 200°C

Исследования показали, что температура и время структурирования (термообработки) определяют термостойкость ненасыщенных полизифиров. Наилучшим условием для образования пространственных структур в блок-сополисульфонататах на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена является температура 200°C и время термообработки 750 часов. При этом температура 10%-ной потери массы структурированного полизифира повышается на 29°C по сравнению с полизифиром линейного строения. Дальнейшее увеличение времени термообработки при 200°C ведет к снижению термической стойкости пространственно-структурного образца полизифира, вероятно, из-за преобладания деструктивных процессов над процессами структурирования полизифиров.

Огнестойкость блок-сополисульфонататов

Огнестойкость образцов полимеров оценивали величиной кислородного индекса, характеризующего минимальное содержание кислорода в смеси кислород-азот, поддерживающего горение пленочных образцов.

Из полученных результатов следует, что все полученные блок-сополисульфонататы обладают повышенной огнестойкостью (табл.4).

Как видно из таблицы 4, наибольшее значение кислородного индекса имеют блок-сополисульфонататы ряда БСП-7Х, где в качестве кислотного компонента использовался дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена, каждая молекула которого в виде остатка содержит два атома хлора. В данном ряду из-за постоянства состава галогенов значения кислородного индекса существенно не меняются.

Таблица 4

Огнестойкость блок-сополисульфонарилатов

БСП	БСП на основе бисфенолов, моль.%		Содержание хлора, %	Кислородный индекс, %
	Диан	ДХДОФЭ		
БСП-7Д	100	0	-	27,0
	75	25	4,79	30,0
	50	50	9,24	35,0
	25	75	13,39	37,5
	0	100	17,27	43,5
БСП-7Ф	Фенолфталеин	ДХДОФЭ		
	100	0	-	30,5
	75	25	4,05	33,0
	50	50	8,38	36,0
	25	75	12,67	40,0
БСП-7Х	Диан	Фенолфталеин		
	100	0	13,42	42,0
	75	25	12,87	42,0
	50	50	12,37	42,5
	25	75	11,90	43,0
	0	100	11,47	43,5

Для рядов блок-сополисульфонарилатов БСП-7Д и БСП-7Ф, содержащих в качестве галогенсодержащего мономера 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этлен, установлено, что с увеличением содержания хлорсодержащего компонента кислородный индекс повышается. В частности, БСП, содержащие ДХДОФЭ от 50% и выше не горят, а только обугливаются, тогда как БСП с содержанием до 25% ДХДОФЭ горят на пламени, но не поддерживают горение. При горении последние не образуют капель воспламенения, т.е. полимеры не являются вторичными источниками воспламенения.

Линейное изменение КИ блок-сополимеров с возрастанием содержания хлорсодержащего компонента, полученное для различных блок-сополимеров, вероятно, связано с изменением количества горючих продуктов, выделяющихся из единицы объема блок-сополимера при горении.

Таким образом, синтезированные блок-сополисульфонарилаты являются самозатухающими и трудносгораемыми материалами.

Дизэлектрические свойства

Дизэлектрические свойства полученных полимеров исследовали методом дизэлектрических потерь. Исследования проводили на куметре ВМ-560 «Tesla» при различных частотах в интервале температур 20-400⁰С.

Для синтезированных блок-сополимеров изучена температурная зависимость дизэлектрической проницаемости (рис.3) и тангенса угла дизэлектрических потерь (рис.4).

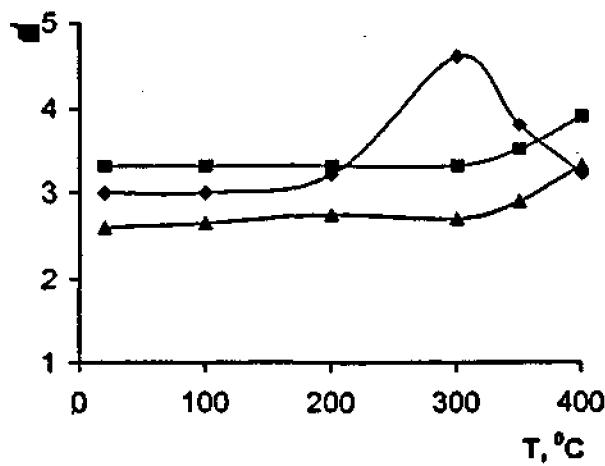


Рис.3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости блок-сополисульфонарилатов с эквимольным соотношением бисфенолов: БСП-7Д (♦), БСП-7Ф (■) и БСП-7Х (▲)

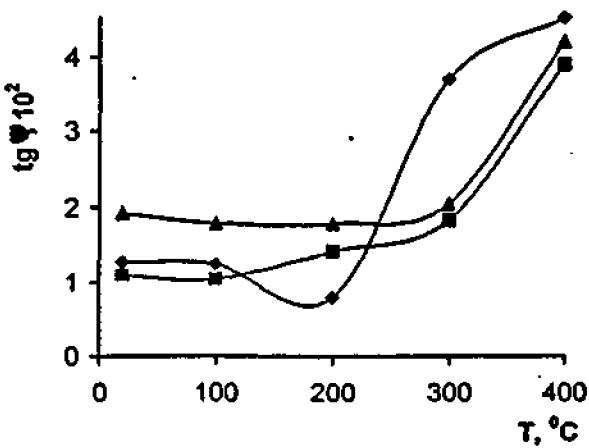


Рис.4. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь блок-сополисульфонарилатов с эквимольным соотношением бисфенолов: БСП-7Д (♦), БСП-7Ф (■) и БСП-7Х (▲)

Из полученных результатов следует, что значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь стабильны в интервале температур от 20 до 200°C. Повышение значений при температурах выше температуры стеклования, и особенно при достижении температуры текучести, свидетельствует о размораживании сегментальной подвижности и о переходе полимера в вязкотекучее состояние, где обычно полимеры характеризуются высокими диэлектрическими показателями. Ход кривой диэлектрической проницаемости БСП-7Д также свидетельствует о прохождении процесса структурирования, что обычно понижает показатели данной характеристики.

Уменьшение ϵ' при высоких температурах, вероятно, связано со сшиванием блок-сополисульфонарилатов по месту двойной связи или с увеличением интенсивности теплового хаотического движения сегментов цепи, что приводит к затруднению ориентационной поляризации диполей.

Сравнение диэлектрических свойств линейных и сшитых блок-сополисульфонарилатов показывает, что значения ϵ' падают при переходе от блок-сополисульфонарилатов линейного строения к пространственному. Причем диэлектрическая проницаемость БСП тем больше падает, чем больше количество поперечных сшивок, что связано с тем, что с увеличением количества поперечных сшивок образуется жесткая структура и ориентация диполей по полю все больше затрудняется.

Значения удельного объема электрического сопротивления синтезированных БСП в интервале температур 20-200 $^{\circ}$ С меняются незначительно – от $6 \cdot 10^{15}$ ом·см до $4 \cdot 10^{13}$ ом·см, а значения пробивного напряжения находятся в пределах 80-120 кВ/мм.

Химическая стойкость

Испытания химической стойкости блок-сополисульфонарилатов проводились на пленочных образцах в разбавленных и концентрированных растворах кислот и щелочей.

Исследования показали, что полученные блок-сополисульфонарилаты обладают достаточно высокой химической стойкостью. Сравнение полученных результатов показывают, что в ряду БСП-7Д на основе диана и 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена с увеличением доли остатков последнего набухаемость полиэфиров несколько уменьшается. В серной и соляной кислотах за набуханием не следует деструктивного процесса за период экспозиции пленочных образцов, а набухание в них связано в основном с влагопоглощением.

Сохранение прочностных свойств и постоянство приведенной вязкости блок-сополисульфонарилатов также подтверждают отсутствие деструктивного процесса.

Блок-сополисульфонарилаты больше всего набухают в концентрированном растворе HCl. Это объясняется тем, что HCl относится к электролитам с высоким давлением пара, которое проникают в полимеры с коэффициентом диффузии, близким к коэффициенту диффузии воды.

Блок-сополисульфонарилаты уже через 216 часов экспозиции начинают терять в весе в 10%-ном растворе NaOH. Следует отметить, что блок-сополисульфонарилаты, насыщенные остатками бисфенола ДХДОФЭ, менее набухаемы в кислотах и меньше теряют в весе в растворе щелочи. Вероятно, это связано с более плотной упаковкой макромолекул с остатками ДХДОФЭ по сравнению с остатками диана.

Все сказанное выше справедливо и для блок-сополисульфонарилатов ряда БСП-7Ф с той лишь разницей, что последние из-за своего более рыхлого строения набухают значительно больше и потеря в весе в растворе NaOH более существенны.

Блок-сополисульфонарилаты на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена набухают значительно меньше, чем соответствующие блок-сополимеры других двух рядов БСП, что, вероятно,

связано с более плотной упаковкой полиэфиров на основе данного дихлорангидрида кислоты, чем БСП на основе смеси дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот. Здесь также прослеживается ухудшение химстойкости с увеличением доли остатков фенолфталеина в макроцепи БСП.

Исследование химстойкости блок-сополисульфонариата БСП- 7Д с равным количеством исходных бисфенолов, структурированного при 200°C в течение 100 ч, показало, что данный блок- сополимер обладает меньшей набухаемостью и заметно большей стойкостью. Так, структурированный блок-сополимер в 30%-ной серной кислоте за 624 часа набухает на 0,76% (против 1,69% линейной структуры) и теряет в весе в 10%-ном растворе NaOH 0,31% (против 3,87%). Это объясняется тем, что в случае пространственно-структурного полиэфира образующаяся сетчатая структура способствует уменьшению концентрации компонентов агрессивной среды в полимере, что и увеличивает химическую стойкость последнего.

Выводы

1. Синтезированы новые блок-сополисульфонариаты на основе некоторых галогенсодержащих мономеров, производных хлораля. Проведено комплексное изучение физико-химических свойств блок-сополисульфонариатов в зависимости от химического строения и состава, что позволило создать пленочные и конструкционные материалы с повышенными термическими, механическими и диэлектрическими характеристиками.

2. Изучены закономерности акцепторно-катализитической поликонденсации при синтезе ненасыщенного галогенсодержащего блок-сополисульфонариата на основе эквимолярной смеси 4,4'-диоксифенилпропана, 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этоксигидрида, олигоариленсульфоноксида со степенью конденсации $n=10$ и смеси (50:50 %)дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот. Турбидиметрическим титрованием, ИК-спектроскопией, элементным анализом и другими методами подтверждено образование олигоариленсульфоноксида и блок-сополисульфонариатов ожидаемого строения.

3. Исследование термомеханических свойств показало, что ненасыщенные блок - сополисульфонариаты характеризуются высокими показателями температур стеклования и текучести, которые значительно повышаются при получении пространственно-структурных полиэфиров за счет термообработки.

4. Полученные блок - сополисульфонариаты обладают высокими прочностными характеристиками. Показано, что наличие олигоариленсульфоноксида до 10 масс. % в структуре БСП положительно влияет на прочностные и другие свойства последних. Отмечено увеличение деформационно-прочностных характеристик блок-сополисульфонариатов при введении в макроцепь остатков 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этоксигидрида и дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этоксигидрида. Ряд блок-сополисульфонариатов отличаются повышенной ударной прочностью, сохраняющейся после длительного термического старения при 200°C.

5. Термогравиметрический анализ и исследование огнестойкости синтезированных полиэфиров показали, что блок-сополисульфонариаты обладают высокой термо- и огнестойкостью. Данные полимеры не образуют

капель воспламенения. Показано повышение термостойкости полиэфиров после их структурирования.

6. Синтезированные блок-сополисульфонарилаты обладают стабильными показателями диэлектрической проницаемости в интервале температур 20-200⁰С и достаточно стойки в разбавленных и концентрированных растворах H₂SO₄, HCl и NaOH. Характеристики этих показателей значительно улучшаются для термообработанных блок-сополимеров.

7. Комплекс физико-механических свойств позволяет предложить ненасыщенные галогенсодержащие блок-сополисульфонарилаты в качестве тепло-, термо- и огнестойких конструкционных и пленочных материалов. Доступность исходного сырья для получения мономеров на основе хлорала позволяет относить новые галогенсодержащие ненасыщенные блок-сополисульфонарилаты к промышленно-перспективным полимерным материалам.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Чайка А.А. и др. Ароматические полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны как перспективные термостойкие конструкционные материалы. // Мат. Всерос. научно-практ. конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик, 2005, С. 68-72.
2. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Чайка А.А. и др. Олигоариленсульфоноксиды и блок-сополисульфонарилаты на их основе. // Композиционные материалы в промышленности: Матер. XXVI междунар. конфер. и выставки. Ялта – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология», 2006-С.233-235.
3. Хараев А.М., Барокова Е.Б., Чайка А.А. и др. Исследование релаксационных переходов в ароматическом полисульфоне // Электронный журнал "Исследовано в России", -2006.-128. стр. 1211-1219. <http://zhurnal.ape.reln.ru/articles/2006/128.pdf>
4. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Чайка А.А. и др. ДДТ и его производные в качестве мономеров для синтеза термо- и огнестойких полиэфиров // Матер. Междунар. научно-практической конференции «Окружающая среда и здоровье». Пенза, 2006.- С.18-20.
5. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Чайка А.А. Композиционные материалы на основе поликарбоната // Пласт. массы.- 2006.- №8.- С.44-52.
6. Хараев А.М., Микитасев А.К., Чайка А.А. и др. Модифицированные огнестойкие ароматические полиэфиры // Химическая промышленность сегодня, 2006.- № 8.- С.24-28.
7. Kharayev A.M., Bazheva R.Ch., Chayka A.A. Aromatic block-co-polyethers as prospective heat resistant constructive materials. Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Sythesis, Properties, Application. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2006. P. 32-37.
8. Чайка А.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. и др. Исторические блок-сополимеры на основе некоторых производных хлорала и ДДТ // Статьи VI Междунар. научн. конференции «Состояние биосфера и здоровье людей. Пенза, 2006.- С.76-79.
9. Заявка на изобретение № 206127689. Приоритет 01.08.2006. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Барокова Е.Б., Чайка А.А., Бегиева М.Б., Истепанова О.Л. Галогенсодержащие олигоэфирсульфоны для поликонденсации и способ их получения.

Автор выражает большую благодарность к.х.н., доценту, докторанту КГГУ
Бажевой Р.Ч. за научные консультации при выполнении данной работы

В печать 23.10.06. Тираж 100 экз. Заказ № 4929.
Типография КБГУ
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

