

УДК 547.427

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОЭФИРОВ

Акталиева А.Г., Шустов Г.Б., Саламов А.Х., Темирханов Б.А.

ФГБОУ ВПО «Ингушский государственный университет», Назрань, e-mail: aktalieva70@mail.ru

На основании проведенных исследований получены высокоактивные ароматические олигоэфир. Исследованы температурные зависимости стеклования диблок-сополимеров от содержания ОФД-10 (2,2-ди-(4-оксифенил)-пропан) и показаны условия получения пространственно-структурированных полиэфиров и высокие эксплуатационные характеристики последних. По мере увеличения содержания в диблок-сополимерах остатков ОФД-10 их температура стеклования понижается. Высокие термомеханические показатели полиэфиров позволяют расширить температурный интервал эксплуатации изделий из данных материалов. Показано, что с ростом степени конденсации олигоформалей увеличивается температура размягчения и приведенная вязкость олигоформалей на основе одного и того же бисфенолята. В то же время понижается содержание гидроксильных групп. Для пленочных образцов синтезированных диблок-сополимеров определена зависимость диэлектрических характеристик от температуры. Полученные результаты показывают, что в выбранных условиях олигоформали образуются с высоким выходом.

Ключевые слова: полимеры, ароматические олигоформали, синтез

SYNTHESIS AND RESEARCH SIMPLE AROMATIC OLIGOEFIROV

Aktaliyeva A.G., Shustov G.B., Salamov A.H., Temirkhanov B.A.

FGBOU VPO «Ingush State University», Nazran, e-mail: бага@inbox.ru

Based on the studies prepared by highly aromatic oligo. The temperature dependence of the glass diblock copolymer content of the OFD-10 (2,2-di-(4-oksiphenyl)) and showing the conditions for obtaining spatially structured polyesters and high performance of the latter. As the content of residual diblock copolymers OFD-10 blocked the glass transition temperature decreases. High thermo-mechanical performance polyesters can extend the operating temperature range of products from these materials. It is shown that with increasing degree of condensation oligoformalely softening temperature increases and reduced viscosity oligoformalely on the basis of the same bisphenolate. At the same time the content of hydroxyl groups decreases. For the film samples synthesized diblock copolymers determined the dependence of the dielectric characteristics of the temperature. The results indicate that under the chosen conditions oligoformali formed in high yield.

Keywords: polymers, aromatic олигоформали, synthesis

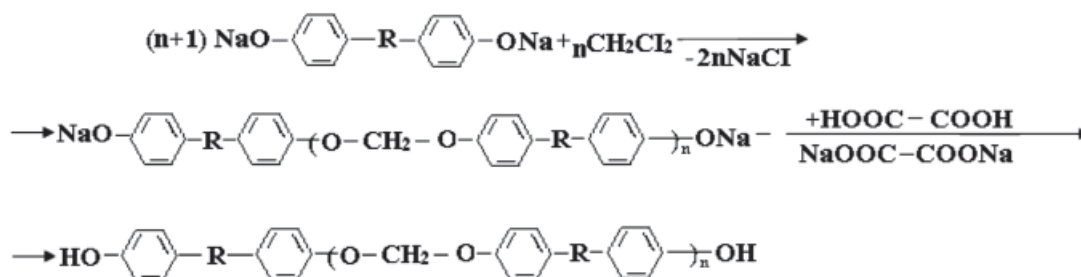
Синтез и исследование свойств поликонденсационных блок-сополимеров на основе достаточно близких по химическому строению и свойствам гомополимеров представляет научный и практический интерес [2].

Ароматические полиформали обладают комплексом ценных свойств, в частности, высокой химстойкостью, легкостью формования из расплава при сравнительно высокой термостойкости. В этой связи представляло интерес синтезировать ароматические олигоформали, а на их основе блок-сополимеры [5].

Материалы и методы исследования

В основу синтеза простых ароматических олигоэфиров была положена реакция взаимодействия бисфенолята с дигалогенметиленом в среде безводного апротонного диполярного растворителя – диметилсульфоксида (ДМСО) в атмосфере азота. Олигоэфирной различной степени конденсации синтезировали взаимодействием избытка бисфенолята с дигалоидметиленом или 4,4-дихлордифенилсульфоном [5].

Синтез ароматических олигоформалей осуществляли в соответствии с идеализированной схемой:



где $n = 5, 10, 20$.

Строение и свойства синтезированных ароматических олигоформалей и олигосульфонов на осно-

ве фенолфталеина и 4,4-дихлордифенилсульфона с $n = 10$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства ароматических олигоэфиров

Шифр * олигоэфира	Степень конденсации	$\Pi_{пр}$, м ³ /кг	Выход, %	ММ	$T_{разм}$, К	Содержание ОН-группы, %
ОФД-5	5	0,0075 (хлф)	99	1400	313	2,24
ОФД-10	10	0,017 (хлф)	98	2600	323	1,29
ОФС-2-10	10	0,0052 (хлф)	99	2400	338	1,41
ОФС-10	10	0,006 (хлф)	99	2800	393	1,18
ОФР-20	20	0,0101 (хлф)	98	2500	314	1,33
ОСФ-10	10	0,0140 (хлф)	98	5400	537	0,60

Примечания: *ОФД, ОФС-2, ОФС, ОФР – олигоформаль на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана, 1,1-дихлор-2,2-ди-(4-оксифенил)-этилена, 4,4-диоксифенилсульфона, резорцина соответственно и хлористого метилена. ОСФ – олигосульфон на основе фенолфталеина и 4,4-дихлоридфенилсульфона.

Результаты исследования и их обсуждение

Полученные результаты показывают, что в выбранных условиях олигоформали образуются с высоким выходом. С ростом степени конденсации олигоформалей увеличивается температура размягчения и приведенная вязкость олигоформалей на основе одного и того же бисфенолята. В то же время понижается содержание гидроксильных групп.

ИК-спектры олигоформалей содержат полосы поглощения в области 1360, 1410 и 2970 см⁻¹ изопропиленовой группы в остатках ДОФП; 3050, 1500 и ниже 1240 см⁻¹ алифатически-ароматической простой эфирной связи; интенсивную полосу поглощения при 3300–3600 см⁻¹ гидроксильных групп [1, 3].

Блок-сополиэфирформали на основе олигоформала и олигосульфона

Синтезу и исследованию свойств поликонденсационных диблок-сополимеров строения –А–Б – посвящено относительно мало работ. В то же время эта область представляет бесспорный научный и практический интерес. Исходя из этого, представляло интерес синтезировать из заранее приготовленных олигомеров различного строения диблок-сополимеры с целью исследования их свойств в зависимости от состава и строения.

Синтезированы диблок-сополимеры на основе олигоформала диана со степенью конденсации 10 и олигосульфона фенолфталеина со степенью конденсации 10 в различных соотношениях методом низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсации. Синтез блок-сополимеров осуществляли в соответствии со схемой:

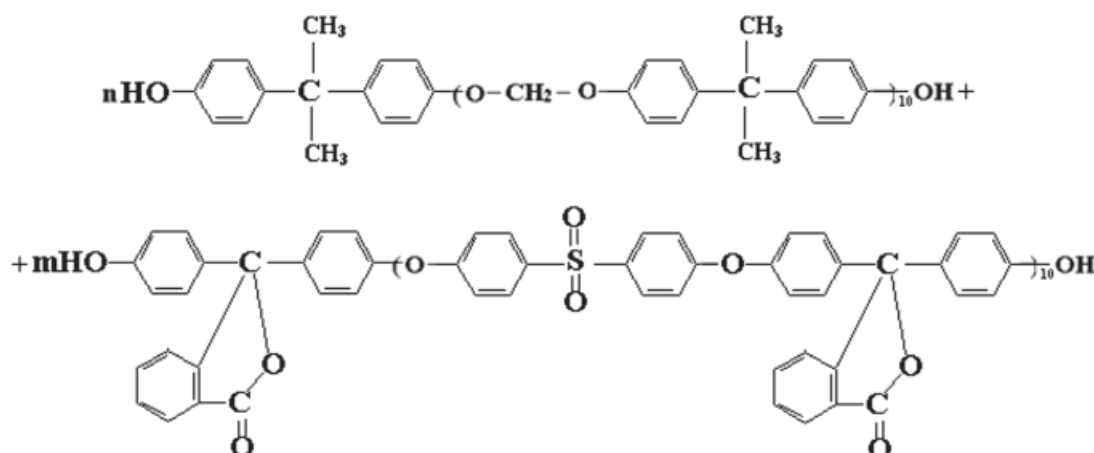


Таблица 2

Состав и некоторые свойства диблок-сополимеров

Состав блок-сополимеров, мол. %		Выход, %	$\Pi_{пр.}$ (хлф), м ³ /кг	$\Pi_{пр.}$ (1,4-диоксан), м ³ /кг	$\Pi_{пр.}$ (тхэ), м ³ /кг	ρ , г/см ³	$T_{ст.}$ К
ОФД-10	ОСФ-10						
0	100	95	0,04	0,014	0,045	1,321	493
5	95	90	0,04	0,014	0,054	1,352	477
10	90	95	0,04	0,015	0,039	1,326	457
30	70	5	0,04	0,021	0,043	1,310	453
30 _{регул.}	70	93	0,04	0,023	0,052	–	458
50	50	92	0,05	0,040	0,061	1,296	430
70	30	90	0,08	0,062	0,102	1,276	416
100	0	90	Нераств.	–	–	–	383

По мере увеличения содержания в диблок-сополимерах остатков ОФД-10 их температура стеклования понижается. Это связано, по-видимому, с увеличением гибкости цепи макромолекулы, а также ослаблением межцепного взаимодействия за счет снижения содержания сильнополярных остатков фенолфталеина и 4,4-дихлордифенилсульфона.

Зависимость температуры стеклования диблок-сополимеров от содержания ОФД-10 приведена на рис. 1.

Синтезированные диблок-сополимеры растворимы в хлорированных углеводородах, 1,4-диоксане, амидных растворителях и образуют прочные пленки поливом из раствора (табл. 3) [4].

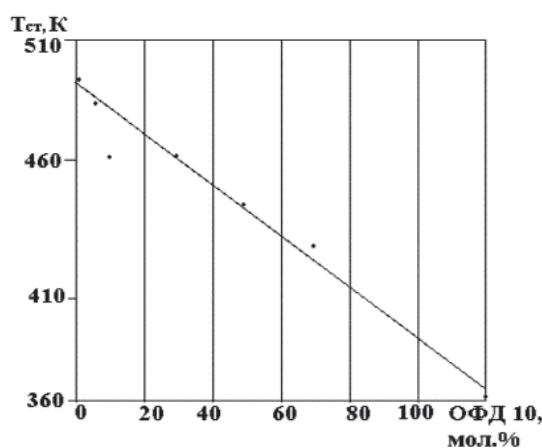


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования диблок-сополимеров ОФД-10/ОСФ-10 от содержания ОФД-10

Таблица 3

Отношение диблок-сополимеров к органическим растворителям

Состав диблоксополимера, мол. %		Ацетон	Изопропанол	Четырхлористый углерод	1,4 –диоксан	Хлороформ	Тетрагелорэтан	Диметилформамид
ОСФ-10	ОФД-10							
100	0	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р
95	5	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р
90	10	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р
70	30	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р
50	50	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р
30	70	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р

Примечания: Н – нерастворим; Р – растворим.

На рис. 2 приведена зависимость плотности пленок диблок-сополимеров от содержания ОФД-10.

Для пленочных образцов синтезированных диблок-сополимеров определена зависимость диэлектрических характеристик от

температуры. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Выводы

С помощью различных химических реакций получены новые ненасыщенные оли-

гоэффиры и олигоформали и на их основе блок-сополиэффиры.

Установлены состав, строение и реакционная способность олигомеров, а также изучены физико-химические и эксплуатационные свойства блок-сополиэфиров.

Полученные блок-сополиэффиры обладают способностью к пленкообразованию и характеризуются улучшенной растворимостью и повышенной молекулярной массой. Установлена корреляция между составом, строением и физико-химическими свойствами блок-сополиэфиров.

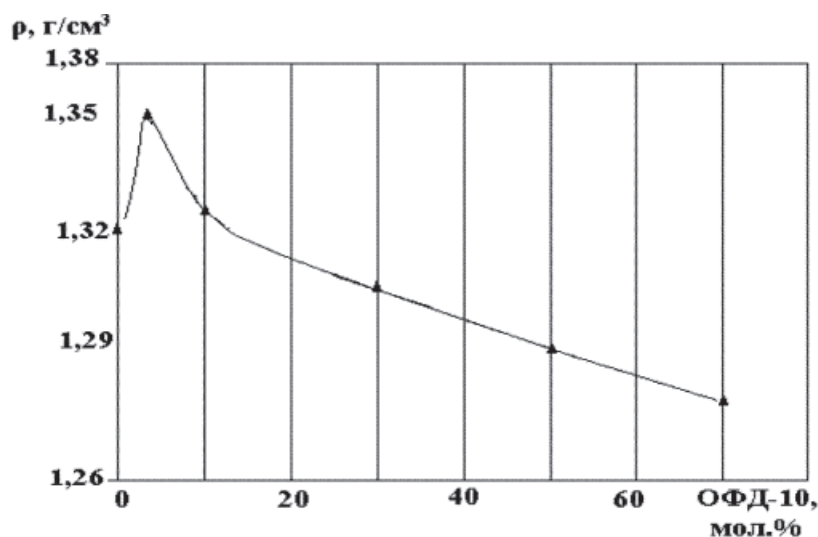


Рис. 2. Зависимость плотности пленок диблок-сополимеров ОФД-10/ОСФ-10 от содержания ОФД-10

Разработанные новые блок-сополиэффиры обладают высокой термостойкостью. В атмосфере воздуха они проявляют 2%-ю потерю массы при температурах выше 413 °С и значительно превосходят широко используемые термостойкие конструкционные и пленочные термопластичные материалы.

Комплекс физико-химических свойств разработанных блок-сополиэфиров позволяет предложить их в качестве тепло- и термостойких конструкционных и пленочных материалов. Относительная доступность исходного сырья позволяет отнести настоящие блок-сополиэффиры к промышленно-перспективным полимерным материалам.

Список литературы

1. Васнев В.А., Виноградова С.В. Успехи в области акцепторно-каталитической полиэтерификации // Успехи химии. – 1979. – Т. 48. – № 1. – С. 30.
2. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. – М.: наука. 1972. – С. 696.
3. Микитаев А.К., Коршак В.В., Шустов Г.Б. синтез и свойства галоидсодержащих полиакриатсульфоновых блок-сополимеров // Высокомолекулярные соединения. – № 12. – Т. 24. – С. 2558.
4. Хараев А.М., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч., Хасбулатова З.С., Хараева Р.А. Модифицированные ароматические сополиэффиры // Пластические массы. – М., 2008. – № 12. – С. 17.

5. Часыгова А.Г., Темираев К.Б., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Ароматические олигоформали // Материалы VII международной конференции по физико-химии олигомеров. – Пермь, 2000. – С. 111.

References

1. Vasnev V.A. Vinogradova S.V. Successes in area of an acceptor and catalytic polieterefikation. // Successes of chemistry. 1979. T. 48. no. 1. pp. 30.
2. Korshak V.V., Vinogradova S.V. Nonequilibrium polycondensation. M: science. 1972. pp. 696.
3. Mikitayev A.K. Korshak V.V., Shustov G.B. synthesis and properties of galoidsoderzhashchy poliakriatsulfonovy block copolymers // High-molecular connections. no. 12. T. 24. pp. 2558.
4. Narayev A.M. Mikitayev A.K. Bazheva R. Ch. Khasbulatov Z.S. Harayeva R. A. Modified aromatic copolyether // Plastics. M., 2008. no. 12. pp. 17.
5. Chasygova A.G. Temirayev K.B. Shustov G. B., Mikitayev A.K. Aromatic oligoformali. Materials VII of the international conference on fiziko-chemistry of oligomer. Perm. 2000. pp. 111.

Рецензенты:

Алакаева Л.А., д.х.н., профессор кафедры неорганической и физической химии КБГУ, г. Нальчик;

Султыгова З.Х., д.х.н., профессор кафедры химии, ИнГГУ, г. Магас.

Работа поступила в редакцию 31.01.2014.