

УДК 678.744.5

## СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОСУЛЬФОНОВ И БЛОК-СОПОЛИЭФИРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Хараева Р.А.\*<sup>,</sup> Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Барокова Е.Б., Жекамухов А.Б.

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова*

\*ruzanaharaeva@gmail.com

**Аннотация.** В работе исследовался синтез ароматических олигосульфонов различной структуры и степени поликонденсации с целью получения блок-сополиэфиров с высокой молекулярной массой, улучшенными теплостойкими характеристиками и высокими физико-механическими свойствами. Показано, что с ростом степени конденсации олигосульфонов наблюдается повышение температур размягчения, при котором одновременно уменьшается процентное содержание гидроксильных групп. Для выяснения наличия гидроксильных групп по концам олигосульфонов в соответствии с ожидаемой структурой, а также их активности проведены пробные синтезы на полученные олигосульфоны. Приведены некоторые результаты и данные элементного анализа, которые вместе с ИК-спектроскопией подтверждают структуру и строение синтезированных олигосульфонов. Методом акцепторно-катализитической поликонденсации с использованием дихлорангидридов фталевых кислот получены блок-сополиэфиры с высокими значениями приведенной вязкости.

**Ключевые слова:** ароматические олигосульфоны, высокотемпературная поликонденсация, акцепторно-катализитическая поликонденсация, полиэфирсульфоны, блок-сополиэфиры

## SYNTHESIS OF AROMATIC OLIGOSULFONES AND BLOCK COPOLYESTERS BASED ON THEM

Kharaeva R.A., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M., Barokova E.B., Zhekamukhov A.B.

*Kabardino-Balkarian State University*

**Abstract.** In this work, the synthesis of aromatic oligosulfones of various structures and degrees of polycondensation was studied in order to obtain block copolyesters with high molecular weight, improved heat-resistant characteristics and high physical and mechanical properties. It was shown that with an increase in the degree of condensation of oligosulfones, an increase in softening temperatures is observed, at which the percentage of hydroxyl groups simultaneously decreases. To determine the presence of hydroxyl groups at the ends of oligosulfones in accordance with the expected structure, as well as their activity, test syntheses were carried out on the obtained oligosulfones. Some results and elemental analysis data are presented, which, together with IR spectroscopy, confirm the structure and composition of the synthesized oligosulfones. Block copolymers with high values of reduced viscosity were obtained by the method of acceptor-catalytic polycondensation using phthalic acid dichlorides.

**Keywords:** aromatic oligosulfones, high-temperature polycondensation, acceptor-catalytic polycondensation, polyethersulfones, block copolyesters

### Введение

Ароматические полиэфиры занимают важное место среди различных классов полимеров. Они находят широкое применение в различных областях техники для производства изделий с высокими термическими и электрическими свойствами.

Создание полиэфиров блочного строения, сочетающих в себе эксплуатационные характеристики различных классов полиэфиров, является актуальной задачей. Полиэфирсульфоны могут быть полу-

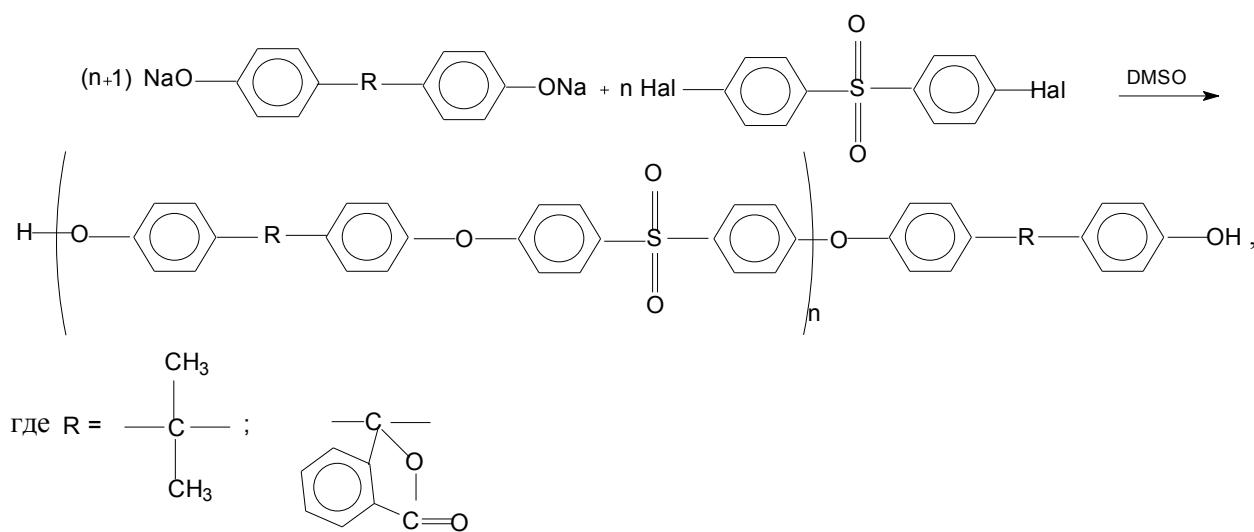
ны акцепторно-катализитической поликонденсацией с использованием дигидроксилсодержащих олигосульфиров различного состава и строения. Олигомеры с концевыми фенольными группами способны вступать в реакцию поликонденсации для получения тепло-, термо- и огнестойких блок-сополиэфиров. С этой целью были получены олигосульфоны.

### **Экспериментальная часть и обсуждение результатов**

Процесс синтеза олигосульфонов осуществлялся методом поликонденсации в среде высококипящего аprotонного растворителя - диметилсульфоксида (ДМСО) в присутствии акцептора - триэтиламина [1–4]. Реакция проводилась между динатриевой солью 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфоном (в случае диановых олигосульфонов ОС-Д) и между динатриевой солью 3,3-ди(4-оксифенил)фталида и 4,4'-дихлордифенилсульфоном (в случае фенолфталеиновых ОС-Ф).

Синтез олигосульфонов (ОС) проводился при мольном соотношении дифенилолпропан (ДФП) : ДХДФС (дихлордифенилсульфон) -2:1 (ОС-1Д); 11:10 (ОС-10Д); 21:20 (ОС-20Д) и ФФ:ДХДФС-2:1 (ОС-1Ф); 11:10 (ОС-10Ф); 21:20 (ОС-20Ф).

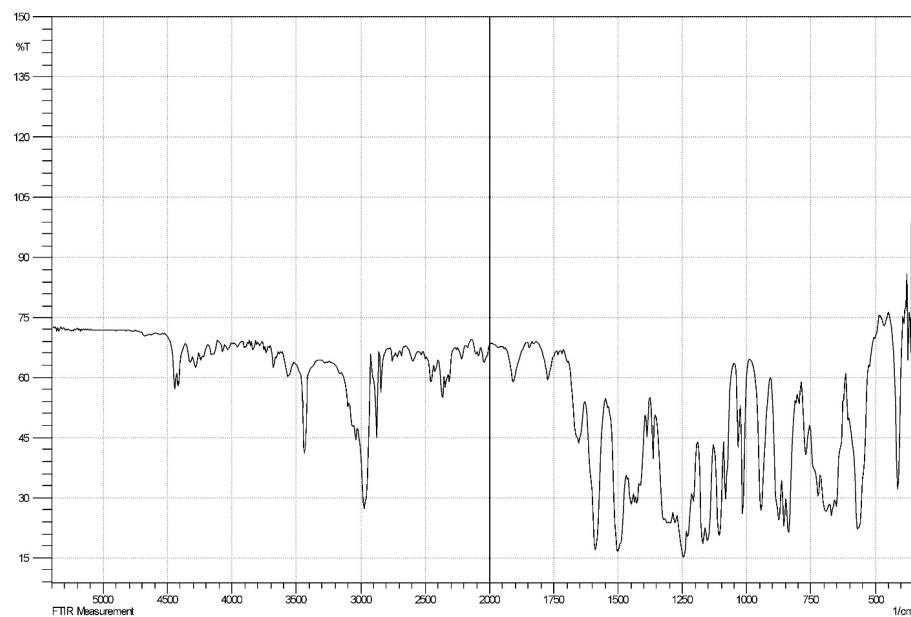
Синтез олигосульфонов можно представить по схеме:



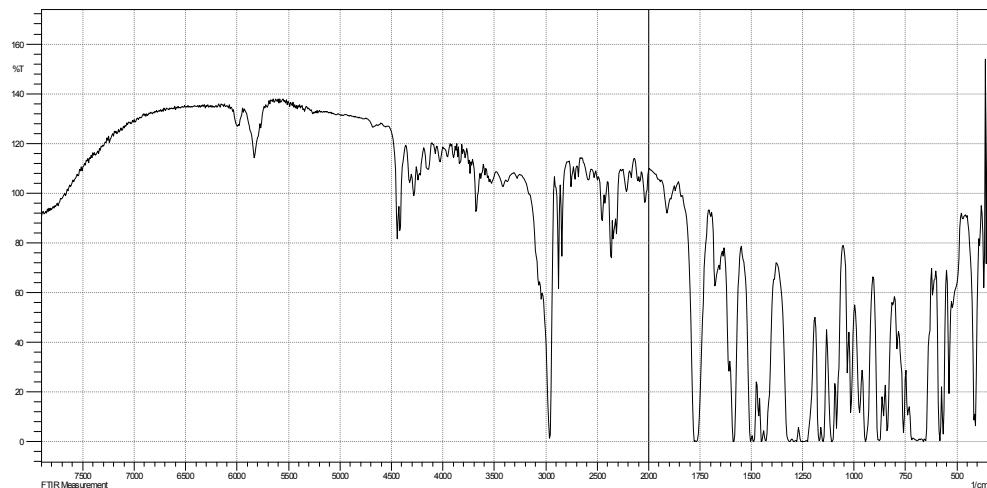
Строение полученных олигосульфонов подтверждается результатами элементного анализа (табл. 1) и ИК-спектроскопией (*рис. 1, 2*).

Таблица 1  
Элементный анализ олигосульфонов

Олигосульфон	Вычислено, %		Найдено, %	
	C	H	C	H
ОС-1Д	75,26	5,78	74,87	5,59
ОС-10Д	73,67	5,19	73,40	4,82
ОС-20Д	73,48	5,07	73,16	4,15
ОС-1Ф	73,49	4,14	73,69	4,29
ОС-10Ф	72,39	3,87	72,20	4,03
ОС-20Ф	72,28	3,84	72,07	3,92



*Рис. 1. ИК-спектр олигосульфона на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона (n=10)*



*Рис. 2. ИК-спектр олигосульфона на основе 3,3-ди(4-оксифенил)фталида и 4,4'-дихлордифенилсульфона (n=20)*

Наличие полос поглощения в ИК-спектрах олигосульфонов, соответствующих простым эфирным связям в области  $1135\text{ cm}^{-1}$  сульфонильной группе 560–570, 1150–1170, 1250 и  $1300\text{ cm}^{-1}$ , изопропилиденовой группе в остатке диана 2960–2980  $\text{cm}^{-1}$  (в случае диановых ОС), лактонной группе 1710–1760  $\text{cm}^{-1}$  (в случае фенолфталеиновых ОС) и гидроксильным группам 3300–3600  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствуют об образовании олигосульфонов. Некоторые из их свойств приведены в табл. 2.

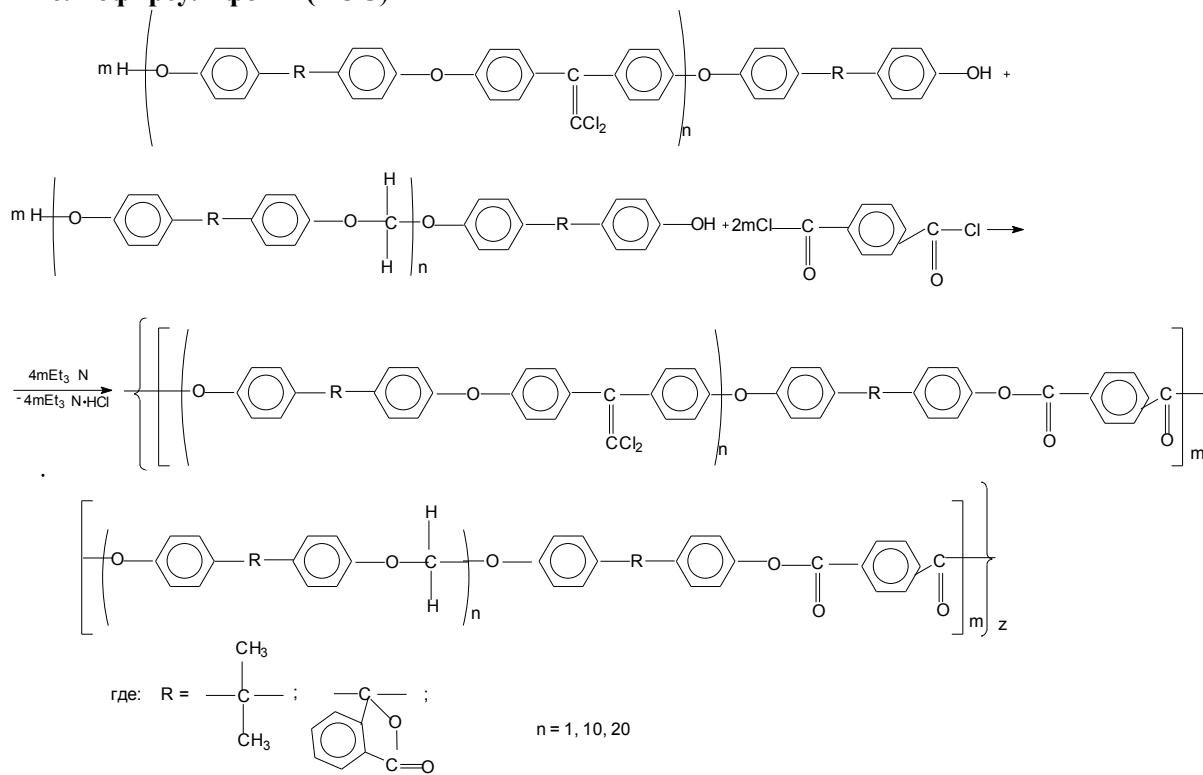
Таблица 2

**Свойства ароматических олигосульфонов**

Олигосульфон	Степень конд., n	Выход, %	Т <sub>разм.</sub> , °C	Расчетная ММ	Содержание гидроксильных групп, %	
					Вычислено	Найдено
ОС-1Д	1	98,0	84–87	670,90	5,07	5,11
ОС-10Д	10	97,0	176–180	4653,80	0,73	0,78
ОС-20Д	20	98,0	185–188	9078,15	0,37	0,36
ОС-1Ф	1	97,5	201–204	850,96	4,00	4,05
ОС-10Ф	10	98,0	260–263	5644,14	0,60	0,63
ОС-20Ф	20	98,5	290–395	10969,99	0,31	0,29

Увеличение степени конденсации способствовало увеличению молекулярной массы олигосульфонов и, как следствие, повышению их температуры размягчения. Экспериментально было установлено, что с увеличением степени поликонденсации олигосульфонов наблюдается закономерное повышение температуры размягчения, определяемой методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Одновременно с этим происходит уменьшение процентного содержания концевых гидроксильных групп, которое определялось методами химического анализа и спектроскопическими методами (например, ИК-спектроскопия). Наличие концевых гидроксильных групп является критически важным для последующего синтеза блок-сополиэфиров, поскольку именно эти группы участвуют в реакции поликонденсации с дихлорангидридами дикарбоновых кислот.

### Полиэфирсульфоны (ПЭС)



Полученные блок-сополиэфиры хорошо растворяются в хлорсодержащих органических растворителях, из которых методом полива образуют прозрачные, прочные и гибкие пленки [5-9]. Результаты турбидиметрического титрования свидетельствуют о хорошей растворимости блок-сополиэфиров, а также об образовании предполагаемых структур.

Все синтезированные блок-сополиэфиры характеризуются высокими показателями разрывной прочности и относительного удлинения, о чем свидетельствуют исследования деформационно-прочностных характеристик [10, 11].

Повышение термической устойчивости ненасыщенных блок-сополиэфиров объясняется тем, что с ростом длины олигосульфонов в блок-сополиэфирах становится все меньше непрочных сложноэфирных связей и по своим свойствам более близкими к полисульфону, которые, как известно, обладают высокой термической устойчивостью [12, 13].

Полученные блок-сополиэфиры характеризовались высокой приведенной вязкостью, что свидетельствует о высокой молекулярной массе. Их свойства, такие как температура стеклования ( $T_g$ ), температура плавления ( $T_m$ ), теплостойкость и механическая прочность, определялись методами ДСК, термогравиметрического анализа (ТГА) и механических испытаний. Результаты показали, что свойства блок-сополиэфиров значительно зависят от структуры исходных олигосульфонов и типа используемых дикарбоновых кислот. Например, использование жестких ароматических дикарбоновых кислот, таких как терефталевая кислота, приводило к повышению температуры стеклования и теплостойкости полимера. Модификация структуры олигосульфонов путем использования различных дифенолов и дигалогенал-

килсульфонов позволяла регулировать гибкость полимерной цепи и, следовательно, механические свойства получаемых блок-сополиэфиров. Более детальное изучение взаимосвязи между структурой исходных мономеров и свойствами получаемых блок-сополиэфиров является предметом дальнейших исследований.

Также был разработан эффективный подход к синтезу блок-сополиэфиров на основе ароматических олигосульфонов. Были получены сополимеры с высокими значениями молекулярной массы, теплостойкости и удовлетворительными физико-механическими свойствами. Полученные результаты могут быть использованы для создания новых высокоэффективных полимерных материалов для различных областей техники, включая электронику, автомобилестроение и аэрокосмическую промышленность. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию процесса синтеза, изучение влияния различных факторов на свойства блок-сополиэфиров, а также на расширение спектра используемых исходных мономеров для получения материалов с заданным комплексом свойств.

### **Заключение**

Таким образом, проведен синтез новых дихлорэтиленсодержащих олигосульфонов. Приведены некоторые результаты и данные элементного анализа, которые вместе с ИК-спектроскопией подтверждают структуру и строение синтезированных олигосульфонов.

На основе дихлорэтиленсодержащих олигосульфонов синтезированы блок-сополимеры, обладающие высокими показателями тепло-, термо- и огнестойкости, а также деформационно-прочностных характеристик.

### **Библиография**

1. Хараева Р.А. Ароматические олигоэфиры и блок-сополимеры на основе 1,1-дихлор-2,2-(пхлорфенил) этилена: дисс. ... канд. хим. наук. Нальчик, 2009. 157 с.
2. Патент РФ № 2445304. Галогенсодержащие простые ароматические олигоэфиры / Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев, М.И. Истепанов, Р.А. Хараева. Опубл. 20.03.2012 г. Бюл. № 8.
3. Бажева Р.Ч., Истепанов М.И. Хараев А.М. Ароматические олигоэфиры, содержащие ненасыщенные связи // Олигомеры-2009: Тезисы докладов X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Волгоград, 2009. С. 98.
4. Barokova E.B., Bazheva R.Ch. Haraev A.M. Oligosulphones on the basis of 1,1-Dichlor-2,2-di(4-oxyphenyl)Ethylene and 4,4'-dichlordiphenylsulphone obtained by high-temperature polycondensation // J. Tribological Association. 2010. V. 16, N 2. P. 284–287.
5. Патент РФ № 2683270. Огнестойкий ароматический полиэфир / А.С. Бородулин, А.Н. Калинников, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Б.З. Бештоев., Р.А. Хараева. Опубл.27.03.2019 г. Бюл. № 9.
6. Патент РФ № 2515987. Ароматические блок-сополиэфиры / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, З.И. Инаркиева, Р.А. Хараева. Опубл.20.05.2014 г. Бюл. № 14.
7. Патент РФ № 2520565. Ароматические блок-сополиэфиры / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, З.И. Инаркиева, Р.А. Хараева. Опубл.27.06.2014г. Бюл. №18.
8. Патент РФ № 2528400. Ароматические блок-сополиэфиры / А.М. Хараев Р.Ч. Бажева, Г.Б. Шустов, Р.В. Лукожев, Р.А. Хараева. Опубл. 20.09.2014 г. Бюл. № 26.
9. Патент РФ № 2549181. Ароматические полиэфиры / А.М. Хараев. Опубл. 20.04.2015 г. Бюл. № 11.
10. Патент РФ № 2556232. Ароматические полиэфирсульфонкетоны / А.М. Хараев, М.Б. Бегиева. Опубл. 10.07.2015 г. Бюл. № 19.
11. Патент РФ № 2683268. Ароматические полиэфиры / А.С. Бородулин, А.Н. Калинников, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Б.З. Бештоев. Опубл. 27.03.2019 г. Бюл. № 9.
12. Haraev A.M., Ashibokova O.R., Shustov G.B., Chaika A.A. Synthesis, properties and application of polyetherosulphones and polyetherketones // J. Tribological Association. 2008. V. 14, N 2. P. 210–214.
13. Хараев А.М. Барокова Е.Б. Шустов Г.Б. Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиров // Новые полимерные композиционные материалы: материалы VI Международной научно-практической конференции. Нальчик, 2010. С. 423–429.