

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

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

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

Анализ влияния содержания 3,5-дибром-п-гидроксibenзойной кислоты на физико-химические свойства полиэфиров, в том числе на выход и вяз-

костные характеристики, показывает, что сополиэфиры, содержащие более 20 мол. % модификатора, значительно уступают по всем показателям, кроме огнестойкости. Как и следовало ожидать, образцы, содержащие до 90 мол. % модификатора, проявляют самые высокие показатели кислородного индекса (КИ = 59 %) и это обусловлено в первую очередь содержанием атомов галогена в макроцепи. Максимальные значения приведенной вязкости приходятся на содержание 10 мол. % модификатора (0,8–1,36 дл/г), дальше данные показатели резко падают. С учетом вышесказанного исследованию подверглись сополиэфиры с содержанием модификатора до 20 мол. %.

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

Наличие звеньев 3,5-дибром-п-гидроксibenзойной кислоты в макроцепи существенно увеличивает прочностные характеристики сополиэфиров. Максимальные значения разрушающего напряжения характерны для сополиэфиров на основе 4,4'-диоксифенилпропана с содержанием модификатора 5 и 10 мол. % (рис. 2). Значительное повышение прочности с введением модифицирующего агента связано с упорядочением структуры макромолекул за счет межмолекулярного взаимодействия, вызванного полярными атомами брома. Следует отметить, что значительно более высокие значения прочностных характеристик отмечаются у полиэфиров на основе 4,4'-диоксифенилпропана и это можно объяснить разницей в способностях упорядочиться макроцепям, содержащим изопропилиденную группу или объемную карбоновую группу.

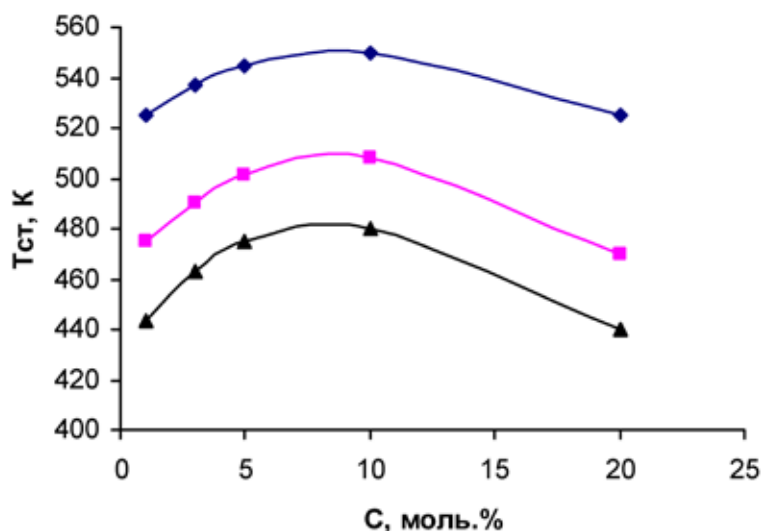


Рис. 1. Зависимость $T_{\text{ст}}$ сополиэфиров на основе 4,4'-диоксифенилпропана (▲) фенолфталеина (◆) и их эквимольной смеси (■) от содержания модификатора

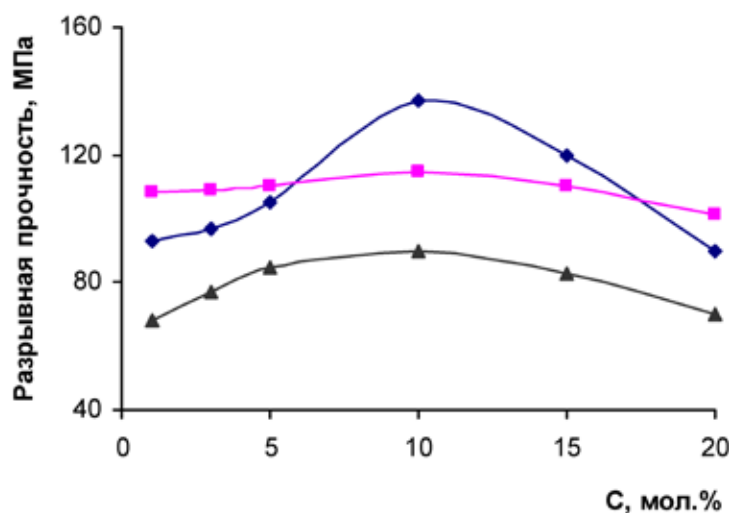


Рис. 2. Зависимость разрывной прочности модифицированных полиэфиров на основе 4,4'-диоксидифенилпропана (♦) фенолфталеина (■) и их эквимольной смеси (▲) от содержания модификатора

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

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

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

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

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

Список литературы

1. Хараев А.М., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч. и др. Модифицированные ароматические сополиэфиры // Пластические массы. — 2008. — № 12. — С. 17-20.
2. Ozden S., Charayev A.M., Bazheva R.C. Synthesis and modification of aromatic polyesters with chloroacetyl 3,5-dibromophydroxybenzoic acid // Journal of Applied Polymer Science. — 2009. — Т. 111. № 4. — С. 1755-1762.
3. Kharayev A.M., Bazheva R.C., Chayka A.A. Aromatic block-copolyethers as prospective heat resistant constructive materials. Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers: Synthesis, Properties and Applications 2006. — С. 115-120.