

УДК 541.64:678.6:678.01:54

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ОЛИГОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРОВ ТРЕХМЕРНОГО СТРОЕНИЯ НА ОСНОВЕ
СУЛЬФОХЛОРИРОВАННОГО ДИФЕНИЛОКСИДАB. B. Коршак, B. A. Сергеев, M. P. Данилова,
B. Г. Данилов

В литературе описаны полисульфоны на основе дифенилоксида и других ароматических соединений [1—3]. При этом авторы отмечают довольно высокую устойчивость таких полимеров к термической и термоокислительной деструкции. Так, в работе [1] показано, что полисульфоны разлагаются при 520° на воздухе. Однако все синтезированные ранее по реакции Фриделя — Крафтса полисульфоны имели относительно невысокий молекулярный вес и, как следствие, невысокие температуры размягчения. В связи с этим нам казалось целесообразным вновь синтезировать олигомеры таких соединений и получить на их основе полимеры трехмерного строения. Естественно, при

Влияние соотношения компонентов на выход олигомерных полисульфонов

Опыт, №	Мольное соотношение ДСХДФО : ДФО	Степень завершенности реакции, %	Элементарный состав *			Уд. вязкость 1%-ного раствора в тетрагидрофуране *	Количество нерастворимой части, %
			C	H	S		
1	I:0	70	42,05	3,56	17,36		
2	1:0,5	50	45,62	3,54	16,50	0,06	50
3	1:0,75	72	56,90	4,11	13,05	0,16	27
4	1:1,0	70	53,78	4,34	12,45	0,09	Нет
5	1:1,25	68	60,11	3,70	10,94	0,07	»
6	1:1,5	72	61,43	4,02	11,86	0,07	»
7	1:2,0	74	65,33	4,09	12,28	0,06	»

* Определяли у образцов, переосажденных из тетрагидрофурана гептаном.

этом можно было ожидать получения продуктов с высокой теплостойкостью. Для перевода указанных выше олигомеров в трехмеры нами был использован метод полифункциональной конденсации, а также способ, основанный на отверждении при помощи дисульфохлорида дифенилоксида. В таблице приведены условия синтеза олигомеров на основе дисульфохлорида дифенилоксида (ДСХДФО) и дифенилоксида (ДФО). Поликонденсацию проводили в среде азота при 160° в течение 6 час., при 200° в течение 6 час. и 250° — 4 час. Степень завершенности реакции определяли путем обратного титрования HCl, поглощаемого раствором едкого натра. Во всех случаях выход олигомеров близок к теоретическому и содержание в них хлора незначительно. Из таблицы видно, что при мольном соотношении ДСХДФО : ДФО, меньшем единицы, образуются как растворимые, так и нерастворимые продукты. При этом выход нерастворимой части увеличивается с уве-

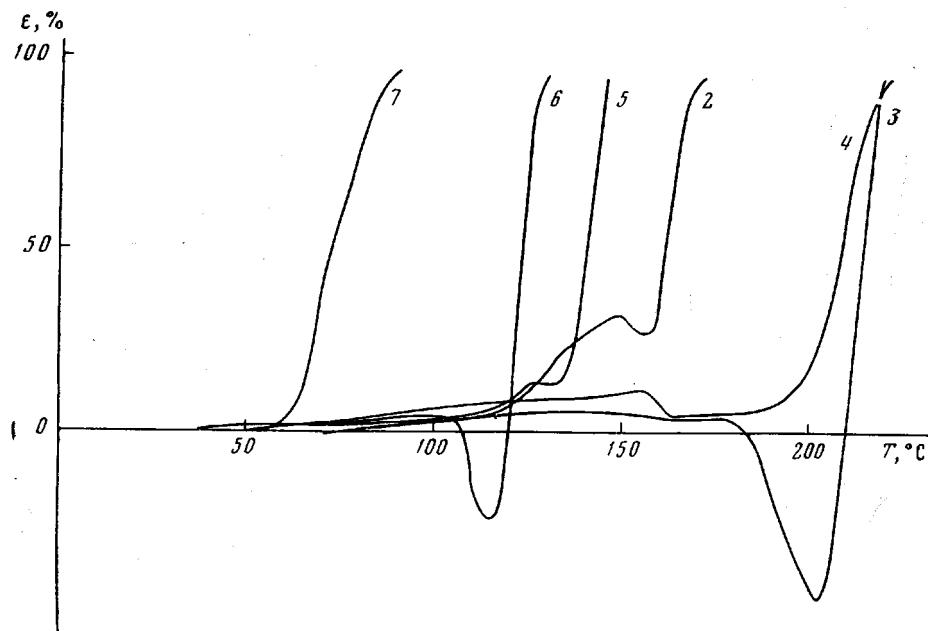


Рис. 1. Термомеханические кривые олигомеров (скорость нагревания $1^{\circ}/\text{мин.}$, нагрузка $0,8 \text{ кГ}/\text{см}^2$). Номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице

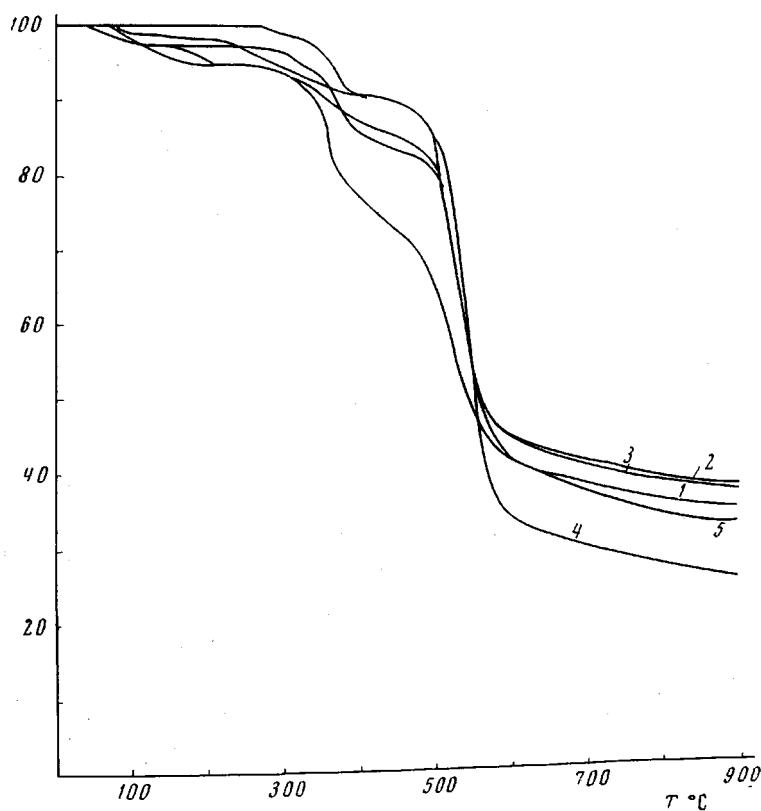


Рис. 2. Динамический термогравиметрический анализ олигомеров в атмосфере гелия; скорость нагревания $5^{\circ}/\text{мин.}$

1 — олигомер, полученный поликонденсацией ДСХДФО с ДФО при мольном соотношении 1 : 1,25; 2 — нерастворимый полимер, полученный поликонденсацией ДСХДФО с ДФО при мольном соотношении 1 : 0,75; 3 — растворимый олигомер, полученный поликонденсацией ДСХДФО с ДФО при мольном соотношении 1 : 0,75; 4 — олигомер, полученный поликонденсацией ДСХДФО с ДФО при мольном соотношении 1 : 1,5; 5 — полимер, полученный поликонденсацией ДСХДФО

личением мольной доли ДСХДФО. С другой стороны, увеличение мольной доли ДФО приводит к уменьшению удельной вязкости образующегося полимера.

На рис. 1 приведены термомеханические кривые синтезированных растворимых олигомеров. Из рисунка видно, что у олигомеров с увеличением молекулярного веса (удельной вязкости) возрастает температура течения. Однако эта температура не превышает 230°, что находится в хорошем соответствии с литературными данными [1]. На рис. 2 приведены термогравиметрические кривые синтезированных растворимых олигомеров и для сравнения гермогравиметрическая кривая нерастворимой части (кривая 2, см. опыт № 3). Термогравиметрические испытания проводили на приборе фирмы «ДАМ», скорость нагревания составляла 5°/мин. Данные, приведенные на рисунке, показывают, что все синтезированные олигомеры интенсивно разлагаются в интервале 480–500°. При этом интересно отметить, что особенности разложения растворимого олигомера (кривая 3) и нерастворимого полимера (кривая 2) на его основе близки. Например, в обоих случаях выход карбонизированного остатка, устойчивого при 900° практически одинаков. Некоторые потери веса до температуры интенсивного разложения полимера (500°), по-видимому, объясняются протеканием при исследовании термостойкости дальнейших поликонденсационных процессов. Полимеры трехмерного строения нами были синтезированы обработкой олигомера, полученного при поликонденсации ДСХДФО и ДФО в мольном соотношении 1 : 1,1, различными количествами ДСХДФО. Отверждение проводили при 270° в течение 10 час. и количество нерастворимой части определяли экстракцией

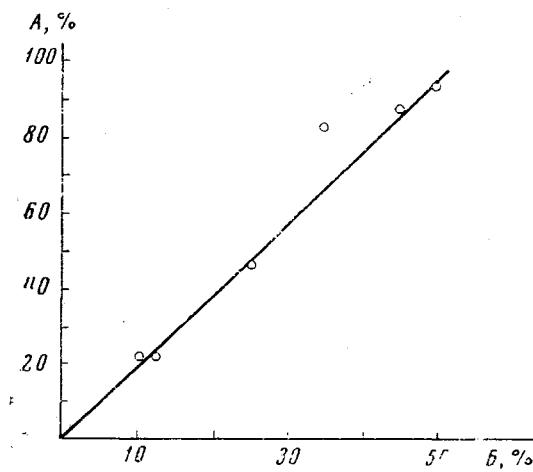


Рис. 3. Зависимость выхода нерастворимого полимера (A) от количества отвердителя (B)

На рис. 2 приведены термогравиметрические кривые синтезированных растворимых олигомеров и для сравнения гермогравиметрическая кривая нерастворимой части (кривая 2, см. опыт № 3). Термогравиметрические испытания проводили на приборе фирмы «ДАМ», скорость нагревания составляла 5°/мин. Данные, приведенные на рисунке, показывают, что все синтезированные олигомеры интенсивно разлагаются в интервале 480–500°. При этом интересно отметить, что особенности разложения растворимого олигомера (кривая 3) и нерастворимого полимера (кривая 2) на его основе близки. Например, в обоих случаях выход карбонизированного остатка, устойчивого при 900° практически одинаков. Некоторые потери веса до температуры интенсивного разложения полимера (500°), по-видимому, объясняются протеканием при исследовании термостойкости дальнейших поликонденсационных процессов. Полимеры трехмерного строения нами были синтезированы обработкой олигомера, полученного при поликонденсации ДСХДФО и ДФО в мольном соотношении 1 : 1,1, различными количествами ДСХДФО. Отверждение проводили при 270° в течение 10 час. и количество нерастворимой части определяли экстракцией

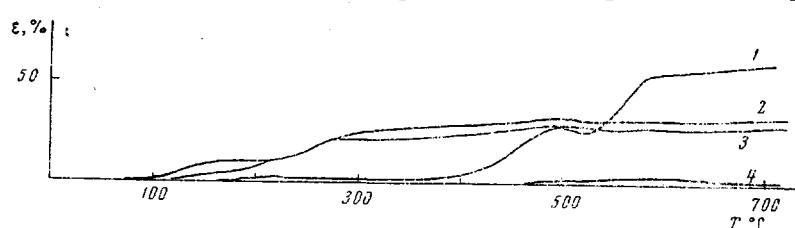


Рис. 4. Термомеханические свойства полимеров на воздухе (скорость нагревания 2°/мин., нагрузка 0,8 кГ/см²):

1 — нерастворимый полимер, полученный поликонденсацией ДСХДФО с ДФО при мольном соотношении 1 : 0,75; 2 — нерастворимый полимер, полученный при отверждении олигомера 25 вес.% ДСХДФО; 3 — нерастворимый полимер, полученный при отверждении 12,5 вес.% ДСХДФО; 4 — нерастворимый полимер, полученный при отверждении 50 вес.% ДСХДФО

тетрагидрофураном. На рис. 3 приведена зависимость выхода нерастворимого полимера от количества отвердителя. Из рисунка видно, что выход нерастворимого продукта возрастает с увеличением количества отвердителя. Термомеханические свойства нерастворимых образцов приведены на рис. 4. На этом же рисунке приведена термомеханическая кривая нерастворимого полимера, полученного поликонденсацией 1 моля ДСХДФО с

0,75 моля ДФО (кривая 1). Как видно из этого рисунка, отверждение олигомеров приводит к образованию трехмерных структур и течение у образцов не наблюдается в большом температурном интервале. Термогравиметрические свойства нерастворимых полимеров приведены на рис. 5. На этом же рисунке для сравнения приведены свойства исходного олигомера (кривая 1). Из рисунка видно, что поведение отверженных различных количеством отвердителя олигомеров при термогравиметрических испытаниях практически одинаково. Так, характер разложения трехмерных продуктов

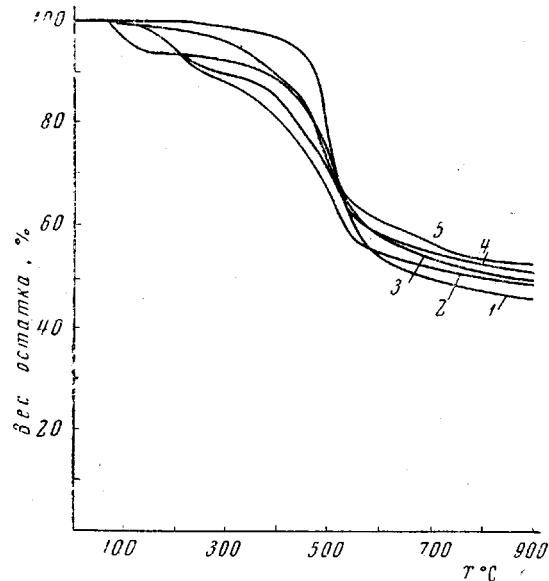


Рис. 5. Динамический термогравиметрический анализ полимеров в атмосфере гелия (скорость нагревания 5°/мин):

1 — олигомер, полученный поликонденсацией ДСХДФО с ДФО при мольном соотношении 1:1; 2 — полимер, полученный при отверждении олигомера 25 вес.% ДСХДФО; 3 — полимер, полученный при отверждении олигомера 6 вес.% ДСХДФО; 4 — полимер, полученный при отверждении олигомера 12 вес.% ДСХДФО; 5 — полимер, полученный при отверждении олигомера 50 вес.% ДСХДФО

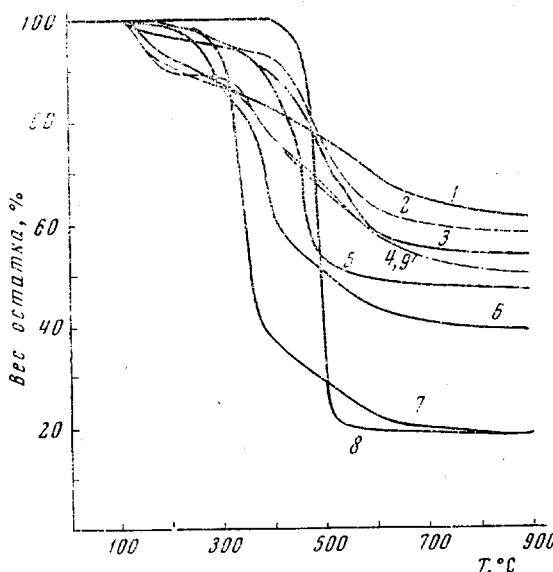


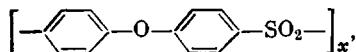
Рис. 6. Динамический термогравиметрический анализ полимеров в атмосфере гелия (скорость нагревания 5°/мин):

1 — полимер, полученный при отверждении идитола 15 вес.% ДСХДФО; 2 — полимер, полученный при отверждении термопластичной дифенилоксидформальдегидной смолы 15 вес.% ДСХДФО; 3 — полимер, полученный при отверждении термопластичной дифенилоксидформальдегидной смолы 15 вес.% хлорангидрида терефталевой кислоты; 4 — идитол, отвержденный 12 вес.% уротропина; 5 — полимер, полученный при отверждении полибензила 15 вес.% ДСХДФО; 6 — идитол; 7 — термопластичная дифенилоксидформальдегидная смола (мол. вес. 700—800); 8 — полибензил; 9 — полимер, полученный при отверждении идитола 15 вес.% хлорангидрида терефталевой кислоты

и выход карбонизированного полимера при 900° практически не зависит от степени спиртости. С другой стороны, хорошо известно, что поведение фенолформальдегидных полимеров при аналогичных испытаниях в значительной степени зависит от их степени спиртости [4]. В качестве примера можно также привести термогравиметрические характеристики неотверженных и отверженных фенолформальдегидных полимеров (идитола),

полибензила и дифенилоксидформальдегидного олигомера (см. рис. 6). Из рис. 6 видно, что при отверждении идитола уротропином (кривая 4), хлорангидридом терефталевой кислоты (кривая 9), ДСХДФО (кривая 1); полибензила — ДСХДФО (кривая 5) и термопластичного дифенилоксидформальдегидного олигомера — ДСХДФО (кривая 2) и хлорангидридом терефталевой кислоты (кривая 3) образуются трехмеры, термогравиметрические характеристики которых, в отличие от олигомеров и отверженных полисульфонов, резко отличны. Так во всех случаях выход карбонизированного полимера возрастает, при отверждении — с 38 до 60%, полибензила с 18 до 47%, дифенилоксидформальдегидного олигомера — с 18 до 58%.

Такое различие, по-видимому, можно объяснить, исходя из термостойкости групп и атомов, участвующих в построении трехмерной сетки. В случае полисульфонов на основе ДФО, имеющих в общем виде следующее строение:



ароматические ядра связаны термостойкими SO_2 -группами и эфирной связью. При нагревании таких полимеров в выбранных условиях скорости подъема температуры эти связи подвергаются деструкции в незначительной степени, и трехмерная система в мало измененном виде практически сохраняется до температур пиролиза, т. е. таких температур, при которых наблюдается уплотнение ароматических ядер ($600-700^\circ$). В случае фенолформальдегидных полимеров, дифенилоксидформальдегидных полимеров и полимеров на основе хлористого бензила ароматические ядра связаны CH_2 -группами. Эти группы являются менее термостойкими, чем группы SO_2 и простая эфирная связь, и до достижения температур, при которых происходит уплотнение ароматических ядер ($600-700^\circ$), подвергаются в значительной степени термической деструкции. При этом скорость деструкции будет также в значительной степени зависеть от подвижности звеньев, т. е. от степени сшивки. Таким образом, высокой термостойкостью SO_2 -группы и простой эфирной связи можно объяснить поведение полисульфонов на основе дифенилоксида при их термообработке. Аналогичная картина наблюдалась ранее нами совместно с Воробьевым на примере полимеров с *n*-фениленоксидной структурой [5].

Наряду с изучением динамических термогравиметрических свойств полимеров, нами также была изучена их термостойкость в изотермических условиях на воздухе. На рис. 7 приведены кривые потери веса полисульфонов при их выдержке при различных температурах на воздухе. На этом рисунке кривая 1 характеризует поведение олигомера, полученного при поликонденсации ДСХДФО с ДФО в мольном соотношении 1 : 1,1 при 350° ; кривые 2 и 3 — отверженного полимера. Как видно из этого рисунка, полисульфоны устойчивы к термоокислительной деструкции при 350° , но энергично разлагаются при 400° . При этом существенной разницы в поведении отверженного и неотверженного полимера не наблюдается — через определенный промежуток времени полимеры стабилизируются и потери веса не происходит. Несколько иная картина наблюдается при рассмотрении поведения в аналогичных условиях полимеров на основе дифенилоксидформальдегидной смолы и идитола (см. рис. 8 и 9). Так, неотверженный идитол имеет большую термоокислительную устойчивость при 300° па воздухе по сравнению с отверженным полимером.

Это, по-видимому, обусловлено тем, что при отверждении идитола уротропином образующийся полимер содержит аминогруппы и большое количество CH_2 -групп, т. е. больше содержит групп, легко подвергающихся термоокислительной деструкции. С другой стороны, все рассмотренные выше полимеры, вне зависимости от их степени сшивки и природы сшивки, в отличие от полисульфонов интенсивно разлагаются при 350° , что указывает на их меньшую термоокислительную стойкость по сравнению с поли-

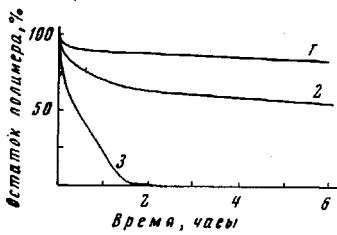


Рис. 7

Рис. 7. Изотермический термогравиметрический анализ (на воздухе):
 1 — олигомер, полученный при поликонденсации ДСХДФО с ДФО при мольном соотношении 1 : 1, 350°; 2 — полимер, полученный при отверждении олигомера 50 вес.% ДСХДФО, 350°;
 3 — полимер, полученный при отверждении олигомера 50 вес.% ДСХДФО, 400°

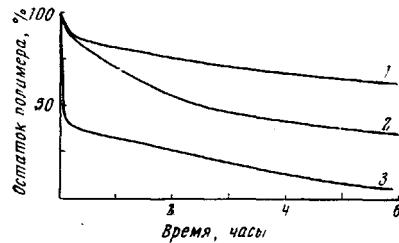


Рис. 9

Рис. 9. Изотермический термогравиметрический анализ (на воздухе):
 1 — термопластичный дифенилоксидформальдегидный сополимер, отверженный 10 вес.% ДСХДФО, 350°; 2 — дифенилоксидформальдегидный полимер, отверженный 10 вес.% хлорангидрида терефталевой кислоты, 350°; 3 — термопластичный дифенилоксидформальдегидный полимер, 350°

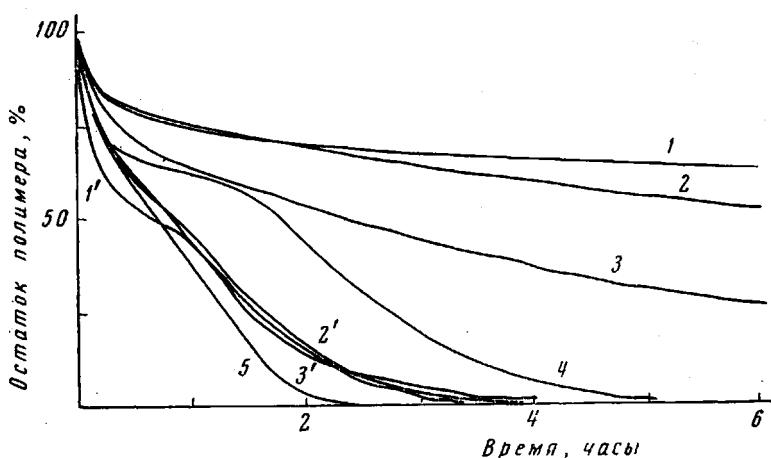


Рис. 8. Изотермический термогравиметрический анализ (на воздухе):

1 — идитол, 300°; 2 — идитол, отверженный 12 вес.% уротропина, 300°; 3 — идитол, отверженный 15 вес.% хлорангидрида терефталевой кислоты, 300°; 4 — полибензил, 350°; 5 — идитол, отверженный 15 вес.% хлорангидрида терефталевой кислоты, 350°; 1' — идитол, 350°; 2' — идитол, отверженный 15 вес.% ДСХДФО, 350°; 3' — идитол, отверженный 12 вес.% уротропина, 350°

сульфонами. Интересно отметить, что термопластичный полибензил подвергается в значительно меньшей степени термоокислительной деструкции, чем идитол (см. рис. 8, кривые 4 и 1'). По-видимому, в случае идитола наблюдается поляризующее действие фенольной OH-группы, благодаря чему склонность к окислению метиленовой группы возрастает.

Выводы

1. Синтезированы полимеры трехмерного строения на основе поли-(сульфондифенилоксидных) полимеров.
2. Изучена термическая и термоокислительная деструкция этих полимеров и обсуждено влияние природы спивок и степени спирности на процессы деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. M. Cohen, R. H. Young, *J. Polymer Sci.*, 4, A-I, 722, 1966.
2. M. E. A. Cudby, R. G. Feasey, B. E. Jennings, M. E. B. Jones, J. B. Rose, *Polymer*, 6, 589, 1965.
3. M. E. A. Cudby, R. G. Feasey, S. Gaskin, M. E. B. Jones, J. B. Rose, *Preprints International Symposium on Macromolecular Chemistry, Brussels — Lauvain*, 1967.
4. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Л. В. Козлов, Л. И. Комарова, *Пласт. массы*, 1966, № 2, 33.
5. Ю. П. Воробьев, В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. Г. Данилов, *Высокомолек. соед.*, A9, 1763, 1967.

SYNTHESIS OF OLIGOMERS AND TRI-DIMENSIONAL POLYMERS BASED ON SULPHOCHLORINATED DIPHENYLOXIDE AND STUDIES OF THEIR HEAT RESISTANCE

*V. V. Korshak, V. A. Sergeev, M. P. Danilova,
V. G. Danilov*

Summary

Synthesis of the oligomers and tri-dimensional polymers on the basis of diphenyloxide and its sulphochloride has been described. Thermomechanical behavior, thermal and thermooxidative degradation of the prepared polysulphones have been studied in dependence on crosslinking degree and nature of the other groups in the crosslinked polymer.