

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ  
СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛАТОВ

*Рафиков С. Р., Земскова З. Г., Салазкин С. Н.,  
Нурмухаметов Ф. Н., Лактионов В. М., Беленъкая С. К.*

Методом высокотемпературной поликонденсации в растворе получены гомо- и смешанные серосодержащие полиарилаты с различной концентрацией серосодержащего фрагмента, вводимого в полимер при использовании как 4,4'-диоксидифенилсульфида, так и хлорангидрида 4,4'-дикарбоксилифенилсульфида. Исследовано влияние строения смешанных полиарилатов на их свойства. Изучены прочностные характеристики исходных и термообработанных образцов. Показано, что после прогревания пленок при 200° в течение 1 часа наблюдается значительное увеличение предела прочности при растяжении. Исследована температурная зависимость относительного изменения предела прочности при растяжении и удлинения при разрыве от концентрации серосодержащего фрагмента. Результаты исследования термической деструкции в вакууме показали, что интенсивное выделение газообразных продуктов деструкции (окиси и двуокиси углерода) начинается с 400°. Появление сероводорода в продуктах деструкции полиарилатов замечено лишь при температуре 500°.

Изучение синтеза и свойств полиарилатов отражено во многих работах и в ряде обзоров [1–5]. Однако о серосодержащих полимерах этого класса в литературе имеются лишь ограниченные сведения [6–9].

В настоящей работе изложены результаты синтеза и изучения влияния химического строения серосодержащих полиарилатов на некоторые свойства этих полимеров.

Синтез полимеров осуществляли в одинаковых условиях методом высокотемпературной поликонденсации в  $\alpha$ -хлорнафталине при 220° в течение 10–12 час. при концентрации каждого из исходных мономеров 2 моль/л по методике, описанной в работе [10].

Структуру полимеров определяли рентгенографическим методом по дифракциям.

Бисфенолы, используемые в реакции поликонденсации, предварительно были подвергнуты следующей обработке: фенолфталеин (I) сушили 2–3 часа при 120°; фенолфлуорен (II) последовательно кристаллизовали из водного метанола, уксусной кислоты и толуола по методике, описанной в работе [11]; бисфенол А (III) очищен по методике работы [12] последовательной кристаллизацией из 20%-ной водной уксусной кислоты и толуола и возгонкой в вакууме, 4,4'-диоксидифенилсульфид (IV) дополнитель но дважды кристаллизован из 50%-ного водного метанола и дважды возгонка в вакууме при 150°/6·10<sup>-3</sup> тор (такой метод очистки эффективнее ранее описанного в работе [13]).

Хлорангидриды дикарбоновых кислот – изофталевой (V), терефталевой (VI), 4,4'-дифенилдикарбоновой (VII), 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой (VIII) – синтезированы и очищены по методикам, описанным в работах [12, 14].

Хлорангидрид 4,4'-дикарбоксилифенилсульфида (IX), полученный взаимодействием дикарбоновой кислоты с хлористым тионилом при температуре кипения последнего, был последовательно перекристаллизован из смеси бензола с бензином (1:1 по объему) и возгонка при 150°/6·10<sup>-3</sup> тор.

Константы всех бисфенолов и хлорангидридов дикарбоновых кислот соответствуют литературным данным [11–14].

Таблица 1

**Полиарилаты на основе 4,4'-диоксидифенилсульфида (IV)  
и хлорангидридов дикарбоновых кислот**

Мольное соотношение хлорангидридов			$\eta_{\text{пр}}$ , $\text{dl/g}$	Структура	Т **. размягч., °C	Характеристики неориентированных пленок	
V	VI	VII				$\sigma, \text{kG/cm}^2$	$\varepsilon, \%$
1,0	—	—	1,12	Аморфная Кристаллическая	170 370	530	33
—	1,0	—	—	»	210	—	—
0,5	0,5	—	—	Аморфная	170	640	6
0,8	0,2	—	0,92	»	270	800	17
—	—	1,0	0,54				

\* В этой и следующих таблицах приведенная вязкость определена при 25° для растворов концентрации 0,5 г полимера в 100 мл симм-тетрахлорэтана.

\*\* В этой и последующих таблицах температура размягчения полиарилатов определена из термомеханической кривой, снятой при нагрузке 0,8 кГ/см<sup>2</sup> и скорость подъема температуры 70—80 град/час [15].

Таблица 2

**Полиарилаты на основе хлорангидридов 4,4'-дикарбоксидифенилсульфида (IX) и различных бисфенолов**

Бисфе- нол	$\eta_{\text{пр}}$ , $\text{dl/g}$	Т. размягч., °C	Характеристики неориен- тированных пленок	
			$\sigma, \text{kG/cm}^2$	$\varepsilon, \%$
I	1,60	280	700	44
II	0,70	330	730	25
III	1,48	240	590	17

Синтез гомо- и смешанных серосодержащих полиарилатов был осуществлен на основе как 4,4'-диоксидифенилсульфида, так и хлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилсульфида (табл. 1—4). Свойства гомополимеров на основе 4,4'-диоксидифенилсульфида заметно меняются в зависимости от химического строения используемых кислот (табл. 1). Полиарилат на основе хлорангидрида изофталевой кислоты и 4,4'-диоксидифенилсульфида — аморфный, хорошо растворимый в органических растворителях (хлористый метилен, хлороформ, дихлорэтан, симм-тетрахлорэтан, крезол, ТГФ, диоксан, циклогексанон, ДМФ, нитробензол и др.), с низкой температурой размягчения (т. размягч. 170°). На основе хлорангидрида терефталевой кислоты был получен нерастворимый, кристаллический полимер с высокой температурой размягчения.

У смешанных полиарилатов 4,4'-диоксидифенилсульфида за счет наличия в макромолекуле одновременно фрагментов изо- и терефталевой кислот понижается кристалличность и температура размягчения. Увеличение содержания хлорангидрида изофталевой кислоты до 80 мол. % приводит к получению растворимого полимера, но с явно выраженной тенденцией к кристаллизации, в то время как при мольном соотношении хлорангидридов изо- и терефталевой кислот 0,5 : 0,5 полимер ни в чем не растворяется. Аморфный серосодержащий гомополимер, сочетающий высокую  $T_c$  и хорошую растворимость, был получен лишь на основе хлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилфталида (табл. 1).

Гомополимеры хлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилсульфида и различных бисфенолов (табл. 2), независимо от химического строения последних, являются хорошо растворимыми, аморфными веществами с относительно высокими температурами размягчения. В то же время по-

Таблица 3

**Полиарилаты на основе фенолфлуорена (II) и смеси хлорангидридов  
дикарбоксидафенила (VII) и дикарбоксидафенилсульфида (IX)**

Мольное соотношение хлорангидридов		$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$	Т. размягч., °C	Характеристики неориентированных пленок	
VII	IX			$\sigma, \text{kG/cm}^2$	$\varepsilon, \%$
1,00	—	1,58	380	970	33
0,99	0,01	1,26	400	800	18
0,98	0,02	0,74	360	740	11
0,975	0,025	1,20	400	875	27
0,97	0,03	0,70	330	790	17
0,95	0,05	1,33	400	895	27
0,90	0,10	1,34	390	850	21
0,80	0,20	0,76	350	700	24
0,50	0,50	1,10	380	790	38
0,20	0,80	0,40	290	—	—
0,22	0,98	0,68	300	650	16
—	1,00	0,70	350	730	25

Таблица 4

**Полиарилаты на основе хлорангидрида терефталевой кислоты (VI)  
и смеси фенолфталеина (I) и 4,4'-диоксидифенилсульфида (IV)**

Мольное соотношение бисфенолов		$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$	Структура	Т. размягч., °C	Характеристики неориентированных пленок	
I	II				$\sigma, \text{kG/cm}^2$	$\varepsilon, \%$
1,00	0,00	0,80	Аморфная	340	—	—
0,99	0,01	0,80	То же	330	1060	22
0,98	0,02	0,74	»	320	820	7
0,97	0,03	0,52	»	300	—	—
0,95	0,05	0,68	»	310	—	—
0,90	0,10	1,02	»	310	940	33
0,80	0,20	0,84	»	320	—	—
0,50	0,50	1,12 *	Кристаллическая	250	750	19
0,20	0,80	—	То же	300	—	—
0,00	1,00	—	»	370	—	—

\* Определена в смеси симм-тетрахлорэтан : фенол (3 : 1).

лиарилат бисфенола А и 4,4'-дикарбоксидафенила имеет высокую кристалличность и т. размягч.  $>400^\circ$  [10].

Исследование влияния содержания серосодержащих фрагментов в полимерах на их свойства проводили на смешанных полиарилатах различной химической структуры. Некоторые свойства сополимеров на основе фенолфлуорена и смеси хлорангидридов дикарбоксидафенила и дикарбоксидафенилсульфида приведены в табл. 3. Все полиарилаты, независимо от концентрации серосодержащего хлорангидрида, имеют аморфную структуру и обладают высокими приведенными вязкостями; их температура размягчения находится в интервале 300–400°. Необходимо отметить, что в процессе синтеза данного ряда серосодержащих сополимеров был отмечен необычный факт: гомополимер фенолфлуорена и хлорангидрида дикарбоксидафенила аморфный и в процессе всего синтеза не проявлял склонности к кристаллизации, но введение серосодержащего хлорангидрида в реакционную смесь даже в количестве 0,01 моля на 1 моль фенолфлуорена приводит к явно выраженной склонности к кристаллизации (наблюдали помутнение реакционной массы). Тенденция к кристаллизации во время синтеза наблюдалась у сополимеров с содержанием серосодержащего хлорангидрида до 0,05 моля. При получении смешанных поли-

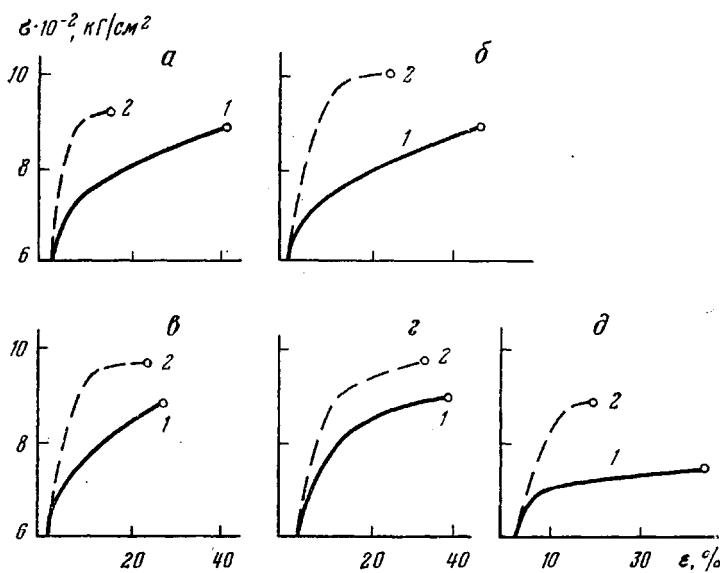


Рис. 1. Кривые растяжения при 25° неориентированных пленок полимеров на основе фенолфлуорена и смеси хлорангидридов дифенилсульфидкарбоновой и дифенилдикарбоновой кислот с различным содержанием серосодержащего фрагмента в цепи полимера:  $a - 0,0$ ;  $b - 0,01$ ;  $c - 0,025$ ;  $d - 0,05$  мол. доли; 1 – исходные, 2 – после прогревания 1 час при 200°

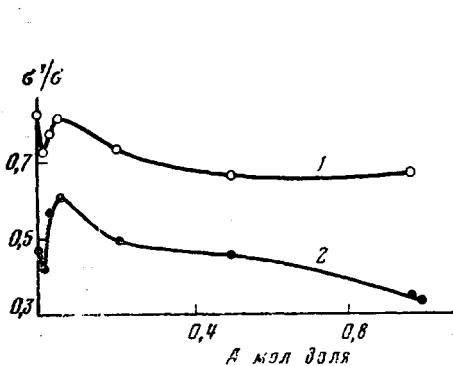


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость отношения  $\sigma'/\sigma$  от содержания серосодержащего фрагмента хлорангидрида дикарбоксилифенилсульфида  $A$  в цепи полимера.  $\sigma$  и  $\sigma'$  – разрывное напряжение соответственно при комнатной и повышенной температурах: 1 – 100, 2 – 250°

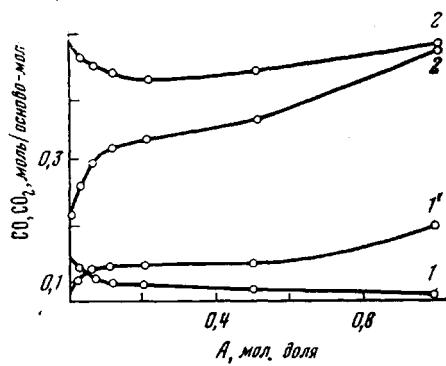


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость выделения  $\text{CO}_2$  (1, 2) и  $\text{CO}$  (1', 2') при термодеструкции серосодержащих полиарилатов в вакууме: 1, 1' – 400, 2, 2' – 450°.  $A$  – мол. доля серосодержащего фрагмента хлорангидрида дикарбоксилифенилсульфида в цепи полимера

арилатов с большим содержанием серы, а также серосодержащего гомополимера этого ряда не наблюдалось кристаллизации полиарилатов на всем протяжении синтеза. Для объяснения этого явления требуется более детальное исследование.

Сополимеры с различным содержанием серы, вводимой в полимер через серосодержащий бисфенол, были получены на основе фенолфталеина, 4,4'-диоксидифенилсульфида и хлорангидридов изо- и терефталевой кислот.

Сополимеры на основе хлорангидрида изофталевой кислоты при любом содержании 4,4'-диоксидифенилсульфида остаются аморфными и хорошо растворимыми. Замена хлорангидрида изофталевой на хлорангидрид терефталевой кислоты заметно сказывается на свойствах смешанных полиарилатов (табл. 4). Полимеры с серосодержащим бисфенолом в количестве — 50 мол. %, подобно вышеописанным аналогам, имеют аморфную структуру, но обладают более высокими температурами размягчения. При введении в реакцию 4,4'-диоксидифенилсульфида в количестве 50 мол. % образуется кристаллический полиарилат, но еще растворимый в смеси фенол: ТХЭ (1 : 3 по весу). Дальнейшее увеличение содержания серосодержащего фрагмента в полимере способствует еще большей кристаллизации, что приводит к получению ни в чем не растворимых продуктов.

Синтез сополимеров этих же бисфенолов на основе смеси хлорангидридов изо- и терефталевой кислот при их мольном соотношении 0,8 : 0,2 приводит к получению аморфных, растворимых полиарилатов при любом содержании 4,4'-диоксидифенилсульфида. Введение в сополимеры 50 мол. % фенолфталеина позволяет получать аморфные, хорошо растворимые полимеры даже при мольном соотношении хлорангидридов изо- и терефталевой кислот 0,5 : 0,5 и 0,2 : 0,8.

Полученные полиарилаты при формовании из растворов в хлороформе и тетрахлорэтане дают прозрачные, прочные, эластичные пленки ( $\sigma = (700-900) \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ ,  $\varepsilon = 20-40\%$ ).

Прогревание пленок сополимеров при  $250^\circ$  в течение 10 час. не дало никаких изменений в растворимости, окраске и эластичности. После 10 час. прогревания при  $300^\circ$  пленки потеряли способность к растворению, а после выдержки при этой же температуре в течение 50 час. приобрели желтую окраску, но сохранили эластичность.

Более подробно влияние содержания серосодержащего фрагмента на некоторые свойства полиарилатов было исследовано на сополимерах, полученных на основе фенолфлуорена и смеси хлорангидридов дифенилдикарбоновой кислоты и дикарбоксидифенилсульфида.

Исследование прочностных свойств пленок показало, что после прогревания при  $200^\circ$  в течение 1 часа наблюдается значительное увеличение предела прочности при растяжении (рис. 1); упрочнение составляет  $\sim 10-20\%$ .

На рис. 2 приведена температурная зависимость относительного изменения предела прочности при растяжении от содержания серосодержащего фрагмента. При  $100^\circ$  пленки теряют примерно 23–33% прочности, а при  $250^\circ$  — 43–67%, причем минимальные относительные изменения прочности наблюдаются у полиарилата, содержащего 0,05 мол. доли серосодержащего фрагмента (при  $100^\circ$  порядка 18%, при  $250^\circ$  — 39%).

Термическую деструкцию серосодержащих полиарилатов в вакууме проводили в диапазоне температур  $300-500^\circ$  в течение 1 часа нагревания при каждой температуре.

Результаты исследования показали, что до  $300^\circ$  не наблюдается выделение каких-либо продуктов деструкции. При увеличении температуры до  $350^\circ$  отмечается незначительное выделение окиси углерода, при этом минимальными потерями веса и минимальным газовыделением характеризуется гомополимер фенолфлуорена и хлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилсульфида. Повышение температуры деструкции до  $400^\circ$  приводит к изменению поведения полимеров и в случае гомополимера характерно выделение максимального количества окислов углерода (рис. 3).

Дальнейшее повышение температуры деструкции не приводит ни к каким изменениям в характере поведения полимеров при нагревании в вакууме, и по всем параметрам становится очевидным, что введение дифенилсульфидных фрагментов понижает устойчивость полимеров в условиях термолиза в вакууме. При переходе от сополимера, содержащего 0,025 мол. доли дифенилсульфидных фрагментов в полимерной цепи,

к серосодержащему гомополимеру наблюдается закономерное увеличение потерь веса полимеров; количество газообразных продуктов деструкции (окиси и двуокиси углерода) при температуре 450° увеличивается от 0,729 моль/осново-моль для полиарилатов с содержанием дифенилсульфидных фрагментов 0,025 мол. доли до 1,000 моль/осново-моль для серосодержащего гомополимера. Причем весьма характерно, что количество окиси углерода в процессе термолиза при 450° практически не меняется в ряду, а количество двуокиси уменьшается при переходе от гомополимера к полиарилату с 0,025 мол. доли серосодержащего фрагмента почти в два раза.

Таким образом, очевидно, что введение дифенилсульфидных фрагментов в основную цепь полиарилатов понижает устойчивость сложноэфирных связей в условиях термолиза в вакууме, следствием чего является увеличение количества двуокиси углерода в продуктах деструкции при переходе от полиарилата к гомополимеру 4,4'-дикарбоксидифенилсульфида.

Появление сероводорода в продуктах деструкции полиарилатов замечено лишь при 500°, причем в случае гомополимера при этой же температуре выделяется 0,112 моль/осново-моль H<sub>2</sub>S, а при деструкции смешанных полиарилатов наблюдаются лишь следы сероводорода. Объяснение такого явления следует искать в различной устойчивости сложноэфирных и фенил-S-связей. Первоначальный распад сложноэфирных связей, соседних с дифенилсульфидными фрагментами, приводит к образованию дифенилсульфида, который удаляется из зоны нагревания без разложения, поэтому количество сероводорода в продуктах деструкции смешанных полиарилатов весьма незначительно.

Авторы выражают глубокую благодарность Д. Я. Цванкину за рентгенографическое исследование структуры полимеров.

Институт химии Башкирского  
филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
11 X 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Успехи химии, 30, 421, 1961.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, «Наука», 1964.
4. J. Bier, Polymer, 15, 527, 1974.
5. А. А. Аскадский, Физикохимия полиарилатов, «Химия», 1968.
6. С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, З. Я. Фомина, Б. В. Локшин, В. В. Родз, Высокомолек. соед., A12, 2189, 1966.
7. А. А. Кульков, С. Н. Салазкин, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, К. А. Вычко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A16, 1543, 1974.
8. C. Samyn, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 701, 1975.
9. В. М. Лактионов, И. В. Журавлева, С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, С. Н. Салазкин, С. В. Виноградова, А. А. Кульков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A18, 330, 1976.
10. С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Л. А. Беридзе, ВИНИТИ, Деп. № 698-75, РЖХим, 1975, 17Ж97.
11. С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Л. А. Беридзе, В. А. Панкратов, ВИНИТИ, Деп. № 2833-76, РЖХим, 1976, 15Ж196.
12. С. Н. Салазкин, А. И. Калачев, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, ВИНИТИ, Деп. № 1064-75, РЖХим, 1975, 15Ж198.
13. F. Dunning, Br. Dunning, W. E. Drake, J. Amer. Chem. Soc., 53, 3466, 1931.
14. С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, Л. И. Комарова, Т. С. Павлова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, ВИНИТИ, Деп. № 2291-76, РЖХим, 1976, 7Ж208.
15. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, М. А. Веселовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF  
SOME SULPHUR-CONTANING POLYARYLATES

*Rafikov S. R., Zemskova Z. G., Salazkin S. N., Nurmukhametov F. N.,  
Laktionov V. M., Belen'kaya S. K.*

S u m m a r y

Homo- and mixed sulphur-containing polyarylates with various content of sulphur-containing fragment introduced with the aid of 4,4'-dioxidiphenolsulfide and 4,4'-dicarboxidiphenylsulfide chloride have been obtained by the high-temperature polycondensation in solution. The influence of the structure of mixed polyarylates on their properties was studied. The strength characteristics of initial and thermally worked up samples were studied. The considerable increase of the longitudinal strength limit was observed after heating of films at 200° during 1 hour. The temperature dependence of the relative change of the longitudinal strength limit and breaking elongation on the concentration of sulphur-containing fragment was considered. The study of thermal degradation in vacuum indicates the intensive evolving of gaseous products of degradation: carbon oxide and dioxide beginning with 400°. Hydrogen sulfide was detected in products of polyarylate degradation only at 500°.

---