

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
БЛОК-СОПОЛИСУЛЬФОНАРИЛАТОВ**

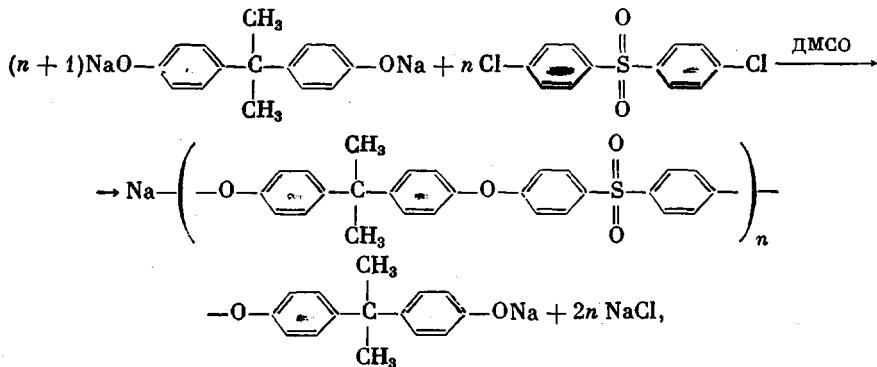
**Михитаев А. К., Шустов Г. Б., Хараев А. М.,
Коршак В. В., Кунижев Б. И., Доробеев В. Т.**

С использованием гидроксилсодержащих олигоариленсульфоноксидов различной степени поликонденсации и дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди-(*n*-карбоксифенил)этилена синтезированы блок-сополисульфонарилаты и исследованы их свойства. Показано, что галоидсодержащие полиарилатсульфоновые блок-сополимеры обладают хорошими физико-механическими и диэлектрическими свойствами и являются термопластами с повышенной огнестойкостью. Установлены зависимости некоторых свойств от длины олигоариленсульфоноксидов.

В настоящее время большое внимание исследователей привлекают ароматические полисульфонарилатные блок-сополимеры как тепло- и термостойкие полимерные материалы [1, 2].

С целью создания полисульфонарилатных блок-сополимеров, способных к термоотверждению при повышенных температурах, в настоящей работе синтезированы блок-сополимеры на основе олигоариленсульфоноксидов (I) с концевыми гидроксильными группами диана и дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди-(*n*-карбоксифенил)этилена (II).

Олигоариленсульфоноксиды с различной степенью поликонденсации I получали взаимодействием щелочной соли 4,4'-дioxидифенил-2,2-пропана с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в безводном ДМСО [2]

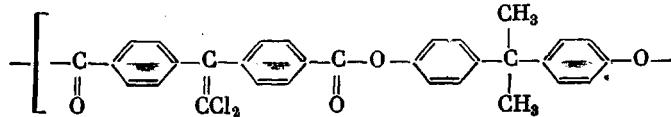


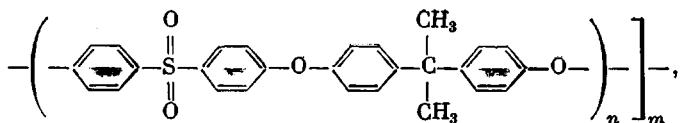
где $n = 1, 5, 7, 10$ и 20 .

Синтез блок-сополимеров осуществляли методом акцепторно-катализитической поликонденсации в среде дихлорэтана в течение 1 ч при 293 К. В качестве акцептора-катализатора использовали триэтиламин.

Растворители очищали по известным методикам [3]. Дихлорангидрид II получали хлорированием 1,1-дихлор-2,2-ди-(*n*-карбоксифенил)этилена, синтезированного по методике работы [4]. Переизвестленный из гексана продукт имел т. пл. 375 К, содержал 37,83% Cl (вычислено 37,91%).

Полученные блок-сополимеры имеют следующее строение:





где $n=1, 5, 7, 10$ и 20 .

Строение блок-сополимеров подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Наличие полос поглощения, соответствующих сложноэфирным связям (1735 и 1750 cm^{-1}), сульфонильной группе (1100 , 1150 и 1290 cm^{-1}), изопропиленовой группе в остатке диана (1360 , 1410

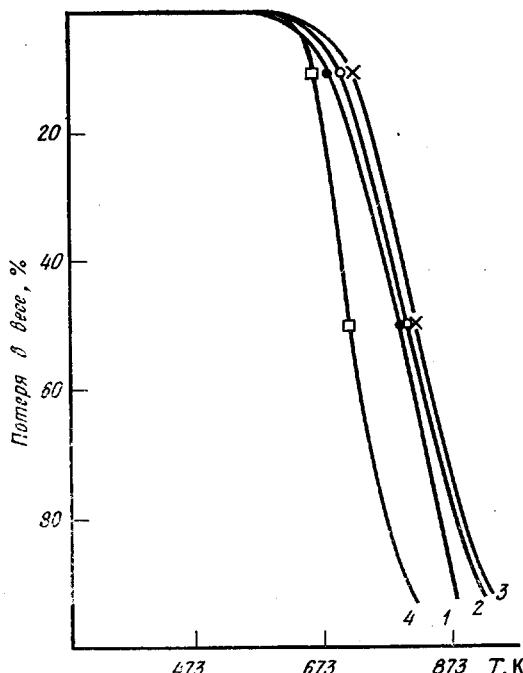


Рис. 1. Кривые ТГА блок-сополимеров на основе олигомера I с $n=1$ (1), 7 (2), 20 (3) и полиарилата на основе диана и дихлорангирида II (4)

и 2970 cm^{-1}), группе $\text{C}=\text{CCl}_2$ (980 cm^{-1}), и отсутствие полос поглощения гидроксильных групп в области 3300 – 3600 cm^{-1} свидетельствует о прошёлшей совместной поликонденсации олигомера I и дихлорангирида II.

Блок-сополимеры хорошо растворимы в хлорированных углеводородах (дихлорэтан, хлороформ, тетрахлорэтан), ТГФ и нерастворимы в спиртах и алифатических углеводородах. Пленки, полученные методом полива в хлороформе, прозрачны, обладают хорошими физико-механическими показателями (разрывная прочность $75,3$ – $84,4$ МПа, разрывное удлинение 11 – 33%).

По данным термомеханических испытаний, температуры стеклования и размягчения блок-сополимеров находятся в пределах 448 – 463 и 483 – 531 К соответственно. С увеличением доли сложноэфирных групп в блок-сополимерах по отношению к простым эфирным группам температура стеклования несколько возрастает. Так, для блок-сополимера на основе олигомера I с $n=20$ температура стеклования 448 К, а для блок-сополимера на основе олигомера I с $n=1$ – 463 К.

При исследовании термостойкости полученных блок-сополимеров на диверватографе при скорости нагревания 5 град/мин в атмосфере воздуха установлено, что блок-сополимеры на основе олигомера I с большей ММ имеют более высокую термостойкость по сравнению с блок-сополимерами

на основе олигомера I с $n=1$ (рис. 1). Это связано с тем, что увеличение молекулярной массы олигомера I приводит к образованию блок-сополимеров, макромолекулы которых ближе по структуре к полисульфону.

Термогравиметрический анализ блок-сополимеров показал, что все синтезированные блок-сополимеры имеют более высокую термостойкость по сравнению с полиарилатом на основе диана и хлорангидридов фталевых кислот или дихлорангидрида II (рис. 1). Температура 10%-ной потери веса для блок-сополимеров находится в интервале 683–723 К, а процесс интенсивной деструкции происходит при 793–813 К.

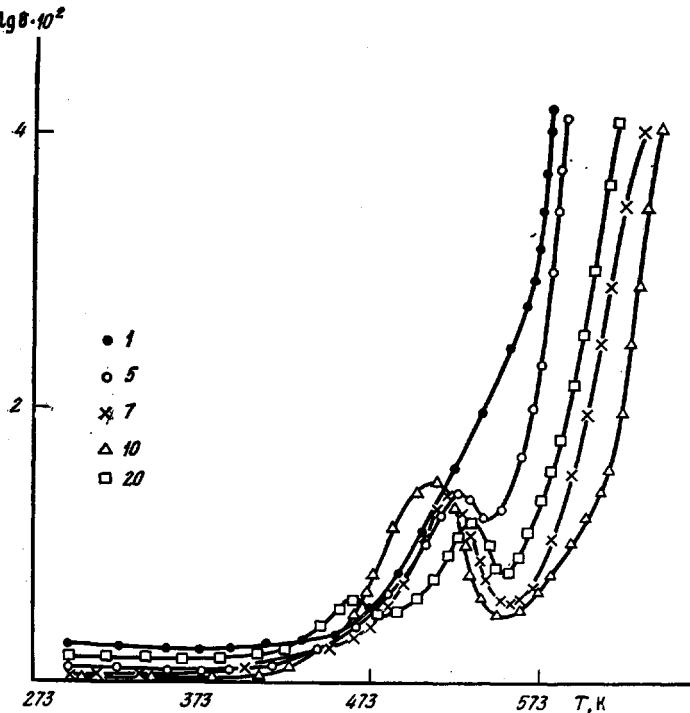


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь блок-сополимеров от температуры. Обозначения кривых соответствуют значениям n в исходном олигомере I

Особенностью блок-сополимеров является то, что после термообработки при 573 К в течение 30 мин они становятся малорастворимыми в хлорированных углеводородах (~50%), а у блок-сополимеров с невысокой приведенной вязкостью ($\leq 0,60$ дL/g) она возрастает в 1,5 раза за счет частичного спшивания макромолекул блок-сополимеров по группе $C=CCl_2$, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полос поглощения данных групп в ИК-спектрах блок-сополимеров после их термообработки.

Для полученных блок-сополимеров исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $tg \delta$ при частоте 10^6 Гц. Величина диэлектрической проницаемости всех исследованных образцов блок-сополимеров ~3–3,6 и стабильна в интервале температур 293–473 К.

На рис. 2 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь блок-сополимеров с содержанием различных по длине олигомеров I. Как видно, на зависимости $tg \delta$ – температура для блок-сополимера на основе олигомера I с $n=1$ и дихлорангидрида II (кривая I) наблюдается один интенсивный, размытый, асимметричный максимум. По-видимому, асимметричность пика на этой зависимости связана с наложением двух процессов, из которых первый связан с размораживанием сег-

ментальной подвижности полимера (α -процесс), а второй — с течением полимера. По мере увеличения длины олигомера I наблюдается разделение асимметричного пика на два максимума. Очевидно, с увеличением длины олигомера I облегчается сегментальная подвижность, и поэтому α -процесс сдвигается в сторону более низких температур, что хорошо согласуется с данными термомеханического анализа.

Как видно из рис. 2, для блок-сополимера на основе олигомера I с $n=20$ и дихлорангидрида II (кривая 5) α -процесс в свою очередь разделяется на два максимума. Согласно данным работы [5], мультиплетность этого процесса можно связать с наличием двух видов релаксаторов в полимере. В данном случае более низкотемпературный α -процесс, очевидно, связан с сегментальной подвижностью более «гибкого» компонента (I), а второй процесс (α_1 -процесс) — с размораживанием сегментальной подвижности более «жесткого» компонента (II).

Следует отметить, что пленочные образцы блок-сополимеров на основе олигомера I с $n=1$ и 5 в пламени горелки не горят и не поддерживают горения, а с $n=7$, 10 и 20 горят, но при выносе из пламени гаснут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Микитаев А. К., Шустов Г. Б., Шабаев А. С., Бориева Т. С. В кн.: XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1981, с. 202.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В., Сторожук И. П. и др. А. с. 622823 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1978, № 33.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 437.
4. Соколенко В. И., Дорофеев В. Т. А. с. 595289 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1978, № 8, с. 91.
5. Гаврильяк С., Негами С. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Байера Р. М.: Мир, 1963, с. 193.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
28.X.1982

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF BLOCK-COPOLYSULFONEARYLATES

*Mikitaev A. K., Shustov G. B., Kharaev A. M.,
Korshak V. V., Kuntzhev B. I., Dorofeev V. T.*

Summary

Block-copolysulfonearylates were synthesized from hydroxycontaining oligoarylene sulfoneoxides of various degrees of polycondensation and 1,1-dichloro-2,2-di-(*p*-carboxyphenyl)ethylene dichlorides and their properties were examined. It was shown that haloid-containing polyarylatesulfonic block-copolymers perform as thermoplastics with enhanced flame-retardancy, which display good physico-mechanical and dielectric properties. The dependences of some of the properties on the length of oligoarylenesulfoneoxides were established.