

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVIII

1986

№ 7

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВ

Темираев К. Б., Микитаев А. К., Шустов Г. Б.,
Гучинов В. А.

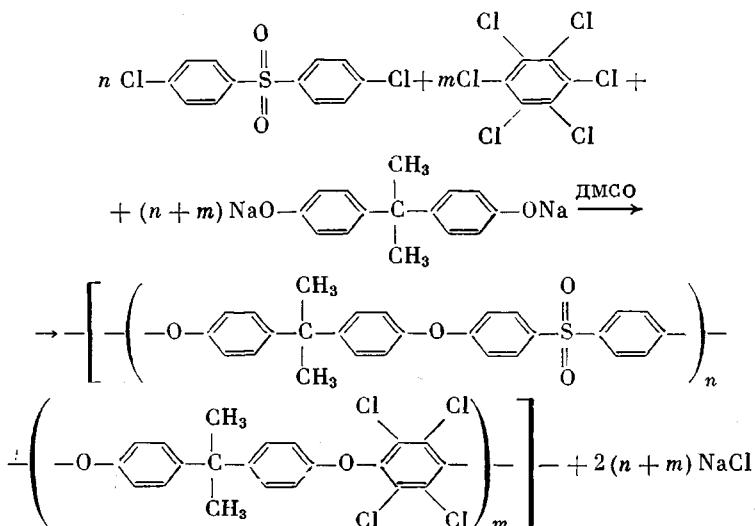
Ароматический полисульфон на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона (I) и 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана (II) обладает ценным комплексом свойств, что позволяет широко использовать этот полимер и композиции на его основе в различных отраслях промышленности [1, 2].

Однако повышение огнестойкости и теплостойкости указанного полисульфона остается актуальной задачей и в настоящее время.

В работах [3, 4] сообщено о синтезе сополиэфирсульфонов на основе соединений I, II и тетрахлорбензола или гексахлорбензола, но отсутствуют данные о свойствах данных полимеров.

В связи с этим представлялось интересным синтезировать линейные сополиэфирсульфоны на основе соединений I, II и гексахлорбензола (III) и исследовать их некоторые свойства.

Синтез сополиэфирсульфонов осуществляли по реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре в среде диполярного аprotонного растворителя — диметилсульфоксида (ДМСО) [3, 4]



Растворители очищали по известным методикам [5]. Гексахлорбензол возгоняли в вакууме, 4,4'-дихлордифенилсульфон перегоняли в вакууме, 2,2-ди(4-оксифенил)пропан (ч.) применяли без дополнительной очистки.

Синтез сополиэфирсульфонов осуществляли по следующей методике.

В трехгорную колбу, снаженную мешалкой, трубкой для ввода азота и ловушкой Дина — Старка, в токе азота приливали 20 мл ДМСО и вводили 2,8741 г

Некоторые свойства сополиэфиров

Состав полимеров, мол. %			Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр.}}$, $\text{м}^3/\text{кг}$	$M \cdot 10^{-3}$	T размягч. (в капилляре), К	$\sigma_{\text{растр.}}$, МПа	$t_{\text{отн.}}$, %	Кислородный индекс, %	Содержание хлора, % (вычислено/найдено)
I	II	III								
95	100	5	95	0,052	99	488–498	25	10	—	1,61/1,20
80	100	20	90	0,065	—	493–508	40	10	—	6,41/6,90
70	100	30	93	0,092	158	493–518	Хрупкое разрушение	—	32	9,69/10,30
60	100	40	86	0,043	—	513–523	То же	—	38	—
50	100	50	86	0,043	—	523–533	»	—	—	16,06/15,60
40	100	60	91	0,036	61	513–523	»	—	44	19,32/18,70
100	100	—	—	—	—	483–493	72	50–100	30	0
—	100	100	95	—	—	493–498	—	—	—	52,22/29,60
Нерастворим										

(0,0338 моля) едкого натра в виде концентрированного раствора; 3,8582 г (0,0169 моля) 2,2-ди(4-оксифенил)пропана и 30 мл толуола. Полученную смесь перемешивали и постепенно поднимали температуру до 413–423 К, отгоняя воду в виде азеотропной смеси с толуолом. Затем добавляли 4,6105 г (0,016055 моля) 4,4'-дихлордифенилсульфона. Температуру повышали до 433 К и выдерживали 1 ч, отгоняя толуол. Реакционную смесь охлаждали и добавляли 0,2406 г (0,000845 моля) гексахлорбензола и толуол. Повышали температуру и проводили поликонденсацию при 423 К. Время реакции зависит от необходимой степени конденсации. Полученную смесь разбавляли, охлаждали и высаждали в воду. Выпавший осадок полимера отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при 363 К 10 ч.

Выход 7,1 г (95%). Приведенная вязкость 0,052 $\text{м}^3/\text{кг}$ (0,5%-ный раствор в хлороформе при 298 К).

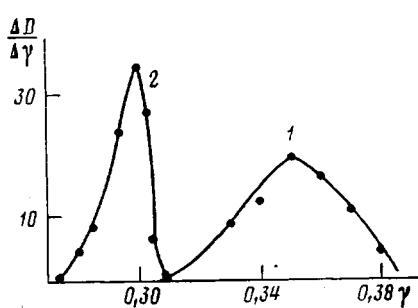
Строение сополиэфирсульфонов подтверждено элементным анализом (таблица), данными ИК-спектроскопии. ИК-спектры сополиэфирсульфонов содержат полосы поглощения при 2970 и 2870 ($-\text{CH}_3$); 1275–1200 (Аг–О–Аг); 1360, 1335 ($-\text{SO}_2-$); 1500 и 1600 (ароматическое ядро); 1090 см^{-1} (Аг–Cl). Отсутствие максимума поглощения в области 3300–3600 см^{-1} ($-\text{OH}$) свидетельствует о полноте реакции соединений I и III с II. Образование сополиэфирсульфонов подтверждено также турбидиметрическим титрованием (рис. 1). Кроме того, по данным ЯМР ^{13}C спектроскопии, замещение в гексахлорбензоле идет в положение 1 и 4. Об этом свидетельствуют сигналы при 125,04; 127,01; 128,66 и 132,24 м.д.

В аналогичных условиях был также получен гомополимер на основе соединений II и III (таблица). Полимер нерастворим в обычных органических растворителях как при комнатной температуре, так и при нагревании. Температура 10%-ной потери в весе для него составляет 703 К.

В результате проведенных исследований получены сополиэфирсульфоны с содержанием остатков гексахлорбензола от 5 до 60 мол. %, а также гомополимер на основе соединений II и III.

Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования сополиэфирсульфонов, содержащих 20 (1) и 30 мол. % остатков соединения III (2)

Увеличение содержания остатков соединения III в сополиэфирсульфонах позволяет повысить их кислородный индекс до 44% и приводит к повышению температуры размягчения, которая находится в пределах 483–523 К.



По данным динамического ТГА (скорость нагревания на воздухе 5 град/мин), синтезированные сополиэфирсульфоны стабильны до 658 К, а 10%-ная потеря в весе наблюдается при 673–723 К. При этом термостойкость сополиэфирсульфонов падает с уменьшением содержания в сополимере остатков соединения I. Указанные сополиэфирсульфоны хорошо растворимы в хлорированных углеводородах, ДМСО, ДМФА. Пленки сополиэфирсульфонов, полученные методом полива из раствора в хлороформе прозрачны: некоторые их физико-химические показатели приведены в таблице. Увеличение содержания остатков соединения III в макромолекуле до 30 мол.% приводит к образованию хрупких пленочных мат-

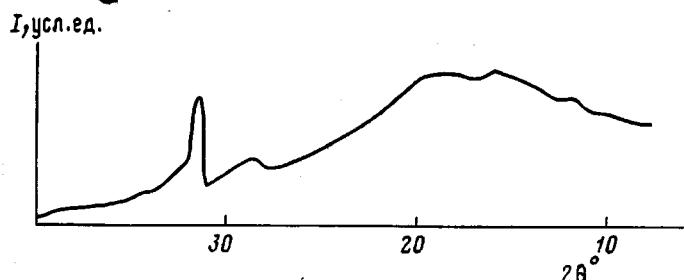


Рис. 2. Дифрактограмма образца, содержащего 40 мол.% остатков III

ериалов, что, по-видимому, связано с увеличением жесткости цепи и степени кристалличности полимера. По данным рентгеноструктурного анализа, сополиэфирсульфоны, содержащие 40 мол.% остатков соединения III, являются кристаллическими (рис. 2), а с меньшим содержанием – аморфны. Молекулярная масса (ультрацентрифуга МОМ-3170 В, метод Арчibalда) синтезированных хлорсодержащих сополиэфирсульфонов находится в интервале 61 000–158 000.

Таким образом, проведенные исследования показали, что совместной поликонденсацией гексахлорбензола и 4,4'-дихлордифенилсульфона с 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропаном получены хлорсодержащие сополиэфирсульфоны, пригодные для создания на их основе полимерных материалов с повышенной по сравнению с полисульфоном тепло- и огнестойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972, с. 85.
2. Карпинос Д. М., Олейник В. И. Полимеры и композиционные материалы на их основе в технике. Киев: Наук. думка, 1981, с. 75.
3. Darsow G., Schnell H., Bottenbruch L. Pat. 1795120 (BRD), 1978.
4. Darsow G., Schnell H., Bottenbruch L. Pat. 1720648 (BRD), 1972.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 439.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
15.VII.1985