

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 7

УДК 541.64:542.954

## Р. В. Визгерт, Н. М. Буденкова, Н. Н. Максименко ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛСУЛЬФОНАТОВ

Методом низкотемпературной акцепторно-катализитической полиэтерификации в метиленхлориде в присутствии триэтиламина синтезированы ароматические полисульфонаты на основе 4,4'-дисульфохлоридов дифенила, дифенилоксида, дифенилсульфона и бисфенолов (одноядерных – 1,4- и 1,3-диоксисибензола; двуядерных – 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-диоксидифенилсульфона). Полученные полиарилсульфонаты были исследованы на термостойкость методом термогравиметрического анализа. Максимальной термостойкостью обладают полимеры, содержащие сульфоновый мостик.

Ароматические моно- и дисульфохлориды ряда дифенила и дифенильных соединений, содержащих мостиковые группы, находят применение в качестве мономеров и полупродуктов для многочисленных типов серосодержащих поликонденсационных полимеров [1].

Методом потенциометрического титрования было исследовано влияние триэтиламина на кинетику модельной реакции между 4,4'-дифенилдисульфохлоридом и фенолом [2]. Установлен общеосновный механизм катализа. Показано, что закономерности протекания модельной реакции проявляются и в случае взаимодействия бифункциональных мономеров, т. е. в условиях акцепторно-катализитической полиэтерификации.

Полиарилсульфонаты получали методом низкотемпературной акцепторно-катализитической полиэтерификации в метиленхлориде в присутствии триэтиламина в качестве катализатора. (Оптимальное мольное соотношение мономеров и катализатора соответственно 1:1:2,5.) В смесь бисфенола с катализатором в растворителе вводили раствор дисульфохлорида дифенила. Время синтеза 1 ч. Температура реакционной смеси 25–39°. Полимеры высаждали в метанол.

Полиарилсульфонаты представляли собой порошки белого цвета. Термостойкость полученных полимеров определяли методом термогравиметрического анализа

### Термоаналитические характеристики полиарилсульфонатов $-O_2-Ar-X-Ar-SO_2-Y-$

Образец, №	X	Y	Температура начала потери веса, °C	Параметры термической деструкции				Остаток веса полимера при 500°, %
				$T_1^{\circ}$ нач	$T_1^{\circ}$ макс	$T_2^{\circ}$ нач	$T_2^{\circ}$ макс	
1	–	<i>m</i> -OPhO	55	260	305	395	481	51,3
2	–	<i>n</i> -OPhO	61	275	310	410	492	53,8
3	–	OPhSO <sub>2</sub> PhO	50	246	338	445	536	57,0
4	–	OPhCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PhO	72	307	361	520	600	62,5
5	O	<i>m</i> -OPhO	78	272	364	—	—	55,1
6	O	<i>n</i> -OPhO	89	262	330	—	—	56,9
7	O	OPhSO <sub>2</sub> PhO	82	304	342	—	—	58,4
8	O	OPhCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PhO	87	312	344	—	—	69,5
9	SO <sub>2</sub>	<i>m</i> -OPhO	165	260	312	—	—	54,8
10	SO <sub>2</sub>	<i>n</i> -OPhO	179	265	316	—	—	56,7
11	SO <sub>2</sub>	OPhSO <sub>2</sub> PhO	202	313	343	—	—	57,6
12	SO <sub>2</sub>	OPhCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PhO	147	290	340	376	400	50,5
13	S	<i>m</i> -OPhO	130	316	350	—	—	60,1
14	S	<i>n</i> -OPhO	296	296	314	—	—	61,6
15	S	OPhSO <sub>2</sub> PhO	167	240	346	—	—	60,5
16	S	OPhCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PhO	129	325	374	—	—	55,1

[3]. Термонализитические исследования проводили на дериватографе венгерского производства в интервале температур 20–600° в атмосфере кислорода при скорости нагревания 13 К/мин (таблица).

На рисунке представлен общий вид дериватограммы для полиарилсульфоната на основе 4,4'-дифенилдисульфохлорида и 4,4'-диоксидифенилсульфона. Дериватограммы всех исследованных полимеров обнаруживают аналогичный характер с некоторыми особенностями, которые будут рассмотрены ниже. Как видно из рисунка, экстремумы на кривых ДТА сопровождаются снижением веса исследуемых образцов, что указывает на наличие химических превращений при их нагревании.

Для всех образцов наблюдаемое первоначальное уменьшение веса полимера, по-видимому, обусловлено процессами влагоотдачи, которые про-

текают в образцах при нагревании (участок I на дериватограмме). Потери веса в указанном интервале температур незначительны и максимальны (~0,4%) для полимера на основе 4,4'-дифенилоксидисульфохлорида и резорцина (таблица, образец 5). При возрастании температуры от 246° (образец 3) до 335° (образец 12) начинается термическая деструкция полимеров, которая протекает в две ступени для образцов 1–4 и 12 и в одну ступень – для остальных исследованных образцов (рисунок, участок II). Процессы влагоотдачи всех образцов сопровождаются незначительной термоокислительной деструкцией, наиболее выраженной в случае образца 5 (увеличение веса ~0,02%).

Все полимеры характеризуются приблизительно одинаковой потерей веса при 500°, однако наиболее высокими и стабильными термическими характеристи

Общий вид дериватограммы для образца 3 (таблица)

стиками обладают полиарилсульфонаты, содержащие сульфоновый мостик (образцы 11, 12).

Термостойкость синтезированных полиарилсульфонатов высокая. Полимеры не имеют строго определенной температуры размягчения: они постепенно переходят из твердого в расплавленное состояние в интервале температур 350–450°. Полиэфиры, содержащие сульфоновый мостик, не плавятся в капилляре до 500°, приобретая лишь при высоких температурах кремовую окраску. Пленки из полиарилсульфонатов были получены методом, описанным в работе [4]. Пленки пригодны для эксплуатации до 300–350°.

Были оценены электроизоляционные свойства полиарилсульфонатов [5]: диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  при  $f=10^3$  Гц ~3,8; удельное объемное электрическое сопротивление  $\rho_v \sim 1 \cdot 10^{17}$  Ом·см при 25° (при 200°  $\rho_v \sim 1 \cdot 10^{14}$  Ом·см).

По рекомендациям работы [6] полиарилсульфонаты были исследованы на гидролитическую стабильность. Полимеры устойчивы к действию кислот и щелочей. При выдерживании пленок в 10%-ной HCl в течение 24 ч значение  $\rho_v$  уменьшалось на ~ $1 \cdot 10^3$  Ом·см, в 10%-ном растворе NaOH – на ~ $1 \cdot 10^4$  Ом·см. Заметного набухания пленок не наблюдалось.

Методом светорассеяния [7] определены ММ полиарилсульфонатов:  $M=51\,000+4000$ .

Таким образом, установлено, что полиарилсульфонаты – термостойкие полимеры с высокой гидролитической стабильностью, обладающие хорошими электроизоляционными свойствами, что делает их весьма перспективными для изготовления всевозможных термостойких изделий.

Синтез полиарилсульфонатов на основе дисульфохлоридов ряда дифенила и бисфенолов осуществляли следующим образом. Все мономеры, растворители, катализатор, реакционную посуду тщательно сушили. В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой помещали 0,01 моль бисфенола, 3,03 г (0,03 моль) триэтиламина и 25 мл метиленхлорида. Через капельную воронку медленно в течение 0,5 ч при постоянном перемешивании вводили 0,01 моль дисульфохлорида дифенила в 10 мл метиленхлорида. Дисульфохлорид прибавляли с такой скоростью, чтобы метиленхлорид не вскипал. Перед окончанием реакции начинал выпадать белый осадок ТЭА·HCl. После добавления катализатора поддерживали легкое кипение растворителя при перемешивании в течение 1 ч.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., 1969. С. 412.
2. Визгерт Р. В., Буденкова Н. М., Герасимова Н. П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28, № 9. С. 26.
3. Уэндлант У. Термические методы анализа. М., 1978. С. 525.
4. Гух В. Е. Полимерные пленочные материалы. М., 1976. С. 247.
5. ГОСТ 6438. 1-71. Методы электрических испытаний.
6. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М., 1972. С. 229.
7. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1963. С. 335.

Украинский институт инженеров  
водного хозяйства

Поступила в редакцию  
16.12.87

Донецкий политехнический  
институт

#### R. V. Vizgert, N. M. Budenkova, N. N. Maksimenko SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYARYLSULFONATES

##### Summary

Aromatic polysulfonates on the basis of 4,4'-disulfochlorides of diphenyl, diphenyloxide, diphenylsulfone and bisphenols (uninuclear – 1,4- and 1,3-dioxybenzene; dinuclear – 4,4'-dioxydiphenylpropane and 4,4'-dioxydiphenylsulfone) have been synthesized by low-temperature acceptor-catalytic polyesterification in methylene chloride in the presence of triethyl amine. Thermostability of obtained polyarylsulfonates has been studied by thermogravimetric analysis. Polymers containing the sulfon bridge have the highest thermostability.