

УДК 541.64.542.954

БРОМСОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОПОЛИЭФИРСУЛЬФОНЫ

© 1993 г. К. Б. Темираев, Г. Б. Шустов, А. К. Микитаев

Кабардино-Балкарский государственный университет
360004 Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Поступила в редакцию 10.03.93 г.

Синтезированы бромсодержащие сополиэфирсульфоны на основе 2,2-ди(4-оксифенил)пропана, 4,4'-дихлордифенилсульфона и декабромдифенилоксида. Полученные полимеры представляют собой аморфные продукты, растворимые в обычных органических растворителях, и образуют прочные прозрачные пленки, способные к термическому структурированию.

Благодаря ряду ценных эксплуатационных свойств и сравнительно низкой стоимости ароматический полисульфон 2,2-ди(4-оксифенил)пропана (**I**) и 4,4'-дихлордифенилсульфона (**II**) нашел широкое применение [1]. Вследствие этого актуальной становится задача модификации его свойств, в частности понижение горючести.

Ранее была показана возможность успешного применения для синтеза сополиэфирсульфонов гексахлорбензола [2]. В этой связи представляло интерес синтезировать сополиэфирсульфоны с использованием в качестве одного из мономеров декабромдифенилоксида (**III**), являющегося широко распространенным антипиреном-наполнителем для большинства классов полимеров [3].

Синтез сополиэфирсульфонов осуществляли взаимодействием безводного раствора динатриевой соли бисфенола в ДМСО в инертной атмосфере по схеме 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители очищали, как в работе [4]. Соединение **II** перегоняли в вакууме (468 - 473 К при 0.67 кПа); температура плавления после очистки

422 К. Соединение **I** применяли без дополнительной очистки. Соединение **III** очищали трехкратной перекристаллизацией из тетрахлорэтана и высушивали в вакууме при 423 К; температура плавления этого соединения составляет 576 К [3].

Сополиэфирсульфоны синтезировали по следующей методике. В трехгорловую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, ловушкой Дина-Старка и продуваемую азотом, заливали 35 мл ДМСО и в токе азота добавляли 10.9895 г гидроксида натрия в виде концентрированного водного раствора, 14.3594 г соединения **I** и 30 мл толуола. При перемешивании повышали температуру, отгоняли воду из раствора щелочи и образующуюся при взаимодействии бисфенола и гидроксида натрия.

После прекращения выделения воды добавляли 17.5205 г соединения **II**. Реакционную смесь выдерживали при 433 К в течение 1 ч, отгоняя толуол. К охлажденной реакционной смеси добавляли 1.8099 г соединения **III**, повышали температуру до 453 К и выдерживали 6 ч. Полученную массу разбавляли ДМСО и выливали в дистиллированную воду.

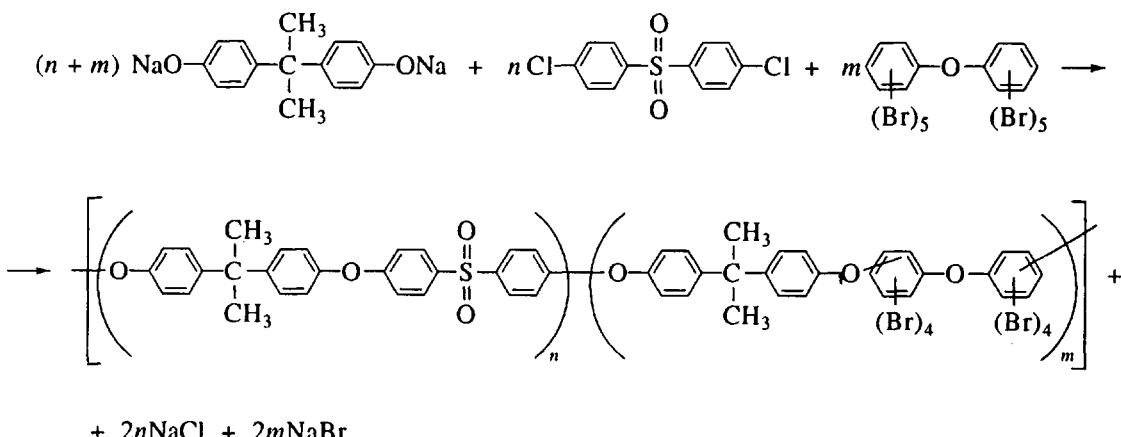


Схема 1

Некоторые свойства бромсодержащих сополиэфирсульфонов

Состав сополиэфиров, мол. %		Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}}$, м ³ /кг	$\sigma_{\text{разр}}^*$, МПа	$I_{\text{отн}}^*$, %	Температура, К		Br**, %	КИ
II	III					размягчения	10%-ной потери массы		
100	0	98	0.04	40	3	473	733	—	28
99	1	97	0.047	44	4	473	733	1.45/1.8	28
97	3	95	0.105	43	3	473	698	4.18/3.6	29
95	5	95	0.048	43	3	473	698	—	30
90	10	95	0.068	29	4	463	698	—	36

* Скорость деформации 500 мм/мин.

** В числителе – вычислено, в знаменателе – найдено.

После выделения, очистки и сушки в вакууме получали 26.2 г (95%) полимера, содержащего 3 мол. % остатков соединения III. Приведенная вязкость 0.105 м³/кг (0.5%-ный раствор в хлороформе, 298 К).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение сополиэфирсульфонов подтверждено элементным анализом, данными ИК-спектроскопии. ИК-спектры сополиэфирсульфонов содержат полосы поглощения при 1200 - 1275 см⁻¹ (ароматическая простая эфирная связь); 1360 - 1320 см⁻¹ (сульфоновая группа); 2970 и 2870 см⁻¹ (метильные группы); 1089 - 1096 см⁻¹ (ароматические галоидпроизводные) и 550 - 690 см⁻¹ (углерод–бром). Турбидиметрическим титрованием подтверждено образование сополиэфиров, а не смеси гомополимеров.

Молекулярные массы (ультракентрифуга МОМ-3170 В, метод Арчибальда) бромсодержащих сополиэфиров находятся в интервале $(83 - 185) \times 10^3$. По данным рентгеноструктурного анализа, синтезированные сополиэфирсульфоны с содержанием 1 - 10 мол. % остатков соединения III являются аморфными материалами.

Сополиэфирсульфоны растворимы в ДМСО, амидных растворителях, хлорированных углеводородах, циклических эфирах. Методом полива из раствора сополиэфирсульфонов в указанных растворителях были получены прочные и прозрачные пленки, некоторые свойства которых приведены в таблице.

Бромсодержащие сополиэфирсульфоны, по данным динамического ТГА (5 град/мин, воздух), стабильны до 653 - 668 К, а 10%-ная потеря массы наблюдается при 698 - 733 К. Наличие остатков соединения III практически не влияет на температуру начала разложения сополиэфирсульфонов, но понижает температуру потери 10% массы на 30 К по сравнению с обычным полисульфоном.

По данным термомеханического анализа температура размягчения бромсодержащих сополиэфирсульфонов находится в интервале 463 - 473 К. Синтезированные сополимеры способны к термическому структурированию, переходя в неметаллическое и нерастворимое состояние. Процесс термического структурирования начинается при 498 - 513 К, при этом с увеличением содержания остатков соединения III температура начала структурирования сополиэфирсульфонов понижается.

Независимо от состава сополиэфирсульфоны с остатками соединения III обладают высокими диэлектрическими характеристиками (при 10⁶ Гц $\epsilon = 3.0 - 3.3$; $\tan \delta = (2 - 3) \times 10^{-3}$; $\rho_v = 10^{16}$ Ом см; $E_{\text{пр}} = 65 - 90$ кВ/мм), не претерпевающими существенных изменений в интервале 293 - 473 К.

Бромсодержащие сополиэфирсульфоны устойчивы к длительному (в течение 3600 ч при 295 К) воздействию 3- и 30%-ных растворов серной кислоты, 10%-ной и концентрированной кислоты, а также 10- и 40%-ного водного раствора NaOH. Потеря массы пленочных образцов при этом не превышает 1%, а понижение приведенной вязкости – 11 - 15%.

Значения кислородных индексов (КИ) пленочных образцов синтезированных бромсодержащих сополиэфирсульфонов составляет 28 - 36% и возрастает с увеличением доли звеньев соединения III.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koch E.M., Walter H.-M. // Kunststoffe. 1990. B. 80. № 10. S. 1146, 1063.
2. Темираев К.Б., Микитаев А.К., Шустов Г.Б., Гучинов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 483.
3. Копылов В.В., Новиков С.Н., Оксентьевич Л.А., Гефтер Е.Л., Короткевич С.Х., Рило Р.П. Полимерные материалы с пониженной горючностью. М.: Химия, 1986.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 438.

Bromine-Containing Aromatic Copolyether Sulfones

K. B. Temiraev, G. B. Shustov, and A. K. Mikitaev

Kabardino-Balkarian State University, ul. Chernyshevskogo, 173, Nal'chik 360004, Russia

Abstract – Bromine-containing copolyether sulfones on the basis of 2,2-di(4-hydroxyphenyl)propane, 4,4'-dichlorodiphenylsulfone and decabromine diphenyl oxide were synthesized. The polymers obtained are amorphous substances soluble in common organic solvents and are suitable for the manufacture of strong clear films capable of thermal cross-linking.