

УДК 541.64:542.954

## ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИЕ СОПОЛИЭФИРСУЛЬФОНЫ

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

Кабардино-балкарский государственный университет

360004 Нальчик, ул. Чернышевского, 173

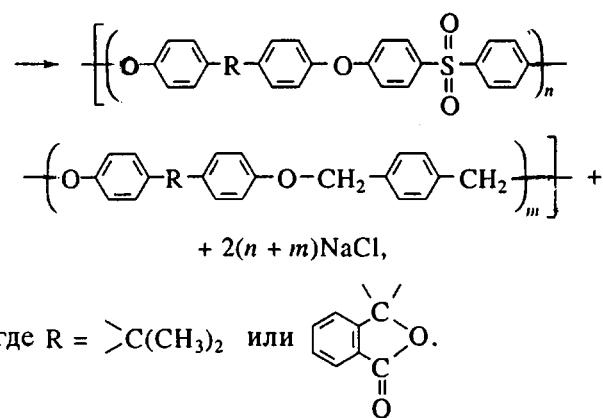
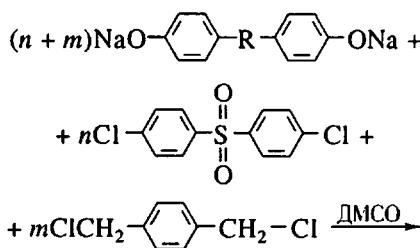
Поступила в редакцию 10.07.92 г.

Получены пленкообразующие и перерабатываемые литьем под давлением жирноароматические сополиэфирсульфоны из 2,2-ди(4-оксифенил)пропана или фенолфталеина и смеси 4,4'-дихлордифенилсульфона с  $\alpha, \alpha'$ -*n*-ксилилендихлоридом. Установлена зависимость свойств сополиэфирсульфонов от соотношения остатков дигалоидпроизводных соединений в макромолекуле.

Ароматические полисульфоны (АПСФ) широко применяют в различных изделиях [1]. Основной способ переработки полисульфона из 2,2-ди(4-оксифенил)пропана (I) и 4,4'-дихлордифенилсульфона (II) – литье под давлением. При этом требуется более высокая температура, чем для других промышленных термопластов. Литье под давлением АПСФ на основе I осуществляют при 613 - 643 К [2]. Исследование термостойкости этого АПСФ показало, что при 653 К начинается распад полимера с выделением газообразных продуктов, а еще ниже (при 633 К) в нем появляется гель-фракция [3]. В формировании свойств АПСФ помимо ароматических ядер определяющую роль играет наличие в их макромолекулах полярной сульфоновой группы, а также соотношение между сульфоновыми и простыми эфирными связями в звене полимера [4]. Установлено, что распад АПСФ начинается с разрыва связи C-S [4 - 6].

На основании изложенного представляло интерес синтезировать сополиэфирсульфоны, в которых часть остатков II заменена остатками  $\alpha, \alpha'$ -*n*-ксилилендихлорида, так как введение в основную цепь макромолекулы метиленовых групп повышает ее гибкость [7, 8].

В настоящей работе изучено влияние количества остатков *n*-ксилилендихлорида (III) в основной цепи на свойства сополимеров. С этой целью синтезирован ряд жирноароматических сополиэфирсульфонов на основе I или фенолфталеина (IV) с эквимолярной смесью II и III по схеме



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители очищали по известным методикам [9], I использовали без дополнительной очистки, IV очищали трехкратным переосаждением из горячего изопропилового спирта в дистиллированную воду, II перегоняли в вакууме, III перекристаллизовывали из изопропилового спирта, T<sub>пл</sub> = 374 К.

#### Синтез полиэфиров

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную вводом азота, мешалкой, ловушкой Дина-Старка, помещали 35 мл ДМСО; 3.2039 г (0.03821 моль) концентрированного водного раствора гидроксида натрия; 4.3616 г (0.01911 моль) I и 30 мл толуола. При перемешивании повышали температуру смеси и азеотропной перегонкой удаляли воду из раствора щелочи и образующуюся при взаимодействии бисфенола и гидроксида натрия. После прекращения выделения воды отгоняли толуол, смесь охлаждали и при 383 К добавляли 3.8405 г (0.01337 моль) II.

Повышали температуру до 433 К и выдерживали смесь при этой температуре 1 ч. Затем смесь охлаждали до 373 К и добавляли 1.0034 г (0.005732 моль) III. Температуру повышали до

413 К и проводили поликонденсацию 3 ч. Охлажденную смесь разбавляли ДМСО и выливали в дистиллированную воду. После выделения очистки и сушки получили 7.0 г (выход 90% полимера с приведенной вязкостью 0.043 м<sup>3</sup>/кг (0.5%-ный раствор в дихлорэтане, 298 К)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение синтезированных сополиэфирсульфонов подтверждено элементным анализом. ИК-спектры жирноароматических сополиэфирсульфонов на основе I содержат полосы поглощения в области 1240 - 1280 и 1050 - 1020 см<sup>-1</sup> (простая эфирная связь); 1330 и 1160 см<sup>-1</sup> (сульфоновая группа); 2850 см<sup>-1</sup> (метиленовая группа). ИК-спектры жирноароматических сополиэфирсульфонов области 1240 - 1280 и 1050 - 1020 см<sup>-1</sup> (простая эфирная связь); 1330 и 1160 см<sup>-1</sup> (сульфоновая группа); 2850 см<sup>-1</sup> (метиленовая группа). ИК-спектры жирноароматических сополиэфирсульфонов на основе IV кроме перечисленных полос поглощения содержат широкую интенсивную полосу с максимумом при 1774 см<sup>-1</sup>.

Синтезированные жирноароматические сополиэфирсульфоны на основе IV, содержащие бо-

лее 30 мол. % остатков III, окрашены в ярко-желтый цвет. Желтая окраска полиэфира на основе IV и III отмечена и в работе [7].

В слабо-желтый цвет окрашены и синтезированные жирноароматические сополиэфирсульфоны на основе I. Интенсивность окраски возрастает с увеличением содержания в полиэфирах остатков III. Наличие окраски в полимере, содержащем остатки I и III, отмечали и другие исследователи, связывая ее с протеканием побочных процессов с участием III [8], что может нарушить стехиометрию мономеров, понижая значения приведенной вязкости и выхода целевых продуктов.

Большинство сополиэфирсульфонов на основе I растворимы в хлорированных углеводородах, ДМСО, амидных растворителях, циклических эфирах. Сополиэфиры, содержащие 5 и 10 мол. % остатков III, растворимы также и в ацетоне. Однако сополиэфирсульфоны, содержащие более 70 мол. % остатков III, растворимы лишь в нитробензоле при нагревании.

Жирноароматические сополиэфирсульфоны на основе IV за исключением сополиэфира, содержащего 50 мол. % остатков III, растворимы в хлорированных углеводородах, амидных растворителях, циклических эфирах.

Синтезированные жирноароматические сополиэфирсульфоны имеют значения приведенной вязкости до 0.040 м<sup>3</sup>/кг (табл. 1); молекулярные массы сополиэфиров на основе IV, содержащих 30 и 70 мол. % остатков III, равны соответственно  $6.3 \times 10^4$  и  $4.0 \times 10^4$ .

Обнаружено, что в определенных условиях (при концентрации исходных веществ в растворе больше 0.9 моль/л или быстром повышении температуры реакционной смеси после добавления III) возможно образование нерастворимого продукта. После выделения и очистки он представлял собой окрашенный в светло-коричневый цвет неплавкий продукт.

По данным термогравиметрического анализа (дериватограф МОМ (Венгрия), скорость нагревания на воздухе 5 град/мин), синтезированные жирноароматические сополиэфирсульфоны являются материалами с высокой термостойкостью (табл. 1).

Температуры 10%-ной г.терии массы сополиэфирсульфонов на основе I в зависимости от состава находятся в интервале 653 - 743 К, а на основе IV - в интервале 643 - 713 К. Увеличение содержания остатков III приводит к снижению температуры 10%-ной потери массы сополиэфирсульфонов.

Снижение термостойкости жирноароматических сополиэфирсульфонов при увеличении содержания в них остатков III связано с накоплением в них менее устойчивых по сравнению с ароматическими алифатическими простыми эфирными связей.

По данным термомеханического анализа, температуры размягчения синтезированных сополи-

Таблица 1. Некоторые характеристики жирноароматических сополиэфирсульфонов

Содержание в сополиэфирах звеньев, мол. %		Выход, %	$\eta_{\text{прив}}$ , м <sup>3</sup> /кг	$T_{\text{разм}}$ , К	Температура 10%-ной потери массы, К	Кислородный индекс
II	III					
Сополимеры на основе бисфенола I						
100	0	90	0.040	475	733	28
95	5	90	0.040	453	743	27
90	10	93	0.040	453	728	26
70	30	90	0.043	438	708	25
50	50	86	0.040	428	683	-
30	70	86	0.036	398	653	-
10	90	96	Нераст- ворим	383	688	-
0	100	92	»	361	-	-
Сополимеры на основе бисфенола IV						
90	10	82	<0.001	513	713	-
70	30	84	0.021	503	-	-
50	50	90	Нераст- ворим	475	665	-
30	70	95	0.023	473	645	25
0	100	95	0.023	433	643	-
100	0	95	<0.001	523	-	-

эфирсульфонов на основе I находятся в интервале 383 - 453 К, а на основе IV – в интервале 473 - 513 К (табл. 1). Анализ полученных данных показывает, что температуры размягчения сополиэфиров зависят от строения бис-фенола и содержания остатков III. Температуры размягчения сополиэфирсульфонов на основе IV на 50 - 70 К выше, чем температуры размягчения сополиэфирсульфонов аналогичного состава на основе I.

Увеличение содержания остатков III в сополиэфирсульфонах приводит к понижению температуры их размягчения.

Учитывая, что АПСФ являются самогаснущими материалами с кислородным индексом (КИ) до 30%, представляло интерес определить влияние содержания остатков III на КИ сополиэфиров. Для сополиэфирсульфонов на основе I, содержащих 5, 10 и 30 мол. % III, значения КИ равны соответственно 27, 26 и 25%. КИ сополиэфирсульфона на основе IV, содержащего 70 мол. % остатков III, составляет 25%. С увеличением содержания остатков III значения КИ сополиэфирсульфонов понижаются. Достаточно высокое значение КИ сополиэфирсульфона на основе IV при большом содержании остатков III связано, по-видимому, с повышенной коксообразующей способностью полимеров, содержащих остатки IV [10]. По значениям КИ синтезированные сополиэфиры можно отнести к самогаснущим материалам.

Определены деформационно-прочностные характеристики некоторых пленкообразующих жирноароматических сополиэфирсульфонов. Для сополиэфирсульфонов на основе I, содержащих 5 и 10 мол. % остатков III прочность и удлинение при разрыве равны соответственно 34 МПа, 3% и 39 МПа, 2%.

Измеренные в аналогичных условиях эти характеристики АПСФ – 39 МПа и 2%. Разрывная прочность жирноароматического сополиэфирсульфона на основе IV, содержащего 70 мол. % остатков III, составляет 42 МПа, а удлинение при разрыве 3%.

Из полученных данных следует, что введение небольших количеств III существенно не влияет на деформационно-прочностные свойства сополиэфирсульфонов. В то же время сополиэфирсульфон на основе IV с относительно большим содержанием остатков III обладает более высокой разрывной прочностью по сравнению с сополиэфирсульфонами на основе I.

Сополиэфиры на основе I, содержащие 5 и 10 мол. % остатков III, обладают высокими диэлектрическими характеристиками (диэлектрическая проницаемость 2.5;  $\tg \delta = (3.3 - 4.6) \times 10^{-3}$ ;  $\rho_v = (2 - 3) \times 10^{16} \Omega \text{ см}$ ;  $E_{\text{пр}} = (86 - 90) \text{ кВ/мм}$ ), не претерпевающими значительных изменений в широком интервале температур (293 - 473 К).

Определены значения индекса расплава (ИР) синтезированных жирноароматических сополи-

эфирсульфонов (табл. 2). Наличие остатков III в сополиэфирсульфонах позволяет понизить либо нагрузку (0.045 - 2.1 МПа), необходимую для проплавления расплава в случае небольшого содержания остатков III, либо и температуру (523 - 463 К) и нагрузку (0.17 - 1.46 МПа) при большом содержании остатков III (в ряде случаев измерения проведены не в одинаковых условиях, так как значения ИР резко изменяются в зависимости от состава сополиэфирсульфона). Значения ИР сополиэфирсульфонов достаточно высоки (1.0 - 9.9 г/10 мин) при сравнительно невысоких температурах и нагрузках.

Полученные жирноароматические сополиэфирсульфоны устойчивы к длительному воздействию агрессивных сред. Для образцов сополиэфирсульфонов на основе I, содержащих 5 и 30 мол. % остатков III после 3600 ч экспозиции в растворах серной и соляной кислот, потеря массы не превышает 0.5%, а в растворе гидроксида натрия – 0.9%. Образцы сополиэфирсульфона на основе IV, содержащие 70 мол. % остатков III за время экспозиции (3600 ч) в растворах серной и соляной кислот, а также в 10%-ном растворе гидроксида натрия, только увеличивают свою массу. Максимальная степень набухания составляет 2.1%. О высокой устойчивости синтезированных сополиэфирсульфонов свидетельствует также небольшое падение значения приведенной вязкости образцов, не превышающей 21% после 7272 ч выдержки в растворах кислот и щелочей.

Таблица 2. Значения индекса расплава жирноароматических сополиэфирсульфонов

Содержание в сополиэфирах звеньев, мол. %		Условия определения		Индекс расплава, г/10 мин
II	III	нагрузка, МПа	T, К	
<b>Сополиэфиры на основе бисфенола I</b>				
100	0	3.0	623	7.3
95	5	3.0	623	9.9
95	5	2.1	623	2.9
90	10	0.045	623	1.4
30	70	0.17	463	1.9
<b>Сополиэфиры на основе бисфенола IV</b>				
70	30	3.0	523	0.05
70	30	3.0	553	2.0
50	50	1.46	573	6.0
50	50	3.0	573	8.6
30	70	3.0	523	1.0
0	100	0.17	523	1.6

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klein Allen I. // Plast. Des. Forum. 1988. V. 13. N. 3. P. 95.
2. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972. С. 85.
3. Davis A. // Makromol. Chem. 1969. B. 128. S. 242.
4. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984.
5. Hale W.F., Farnham A.G., Johnson R.N., Clendinning R.A. // J. Polym. Sci. 1967. V. 1, 5. N. 9. P. 2399.
6. Имото Минору // Сэттяку, Adhesion and Adhes. 1970. V. 14. N 3. P. 152 // РЖХим., 1970. 24C180.
7. Kaufman M.N. Pat. 3731449 US // РЖХим. 1974. 19C400П.
8. Yamazaki N., Imai Y. // Polym. J. 1983. V. 15. N 8. P. 603.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 438.
10. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.

**Fatty Aromatic Copoly(ether sulfones)****K. B. Temiraev, G. B. Shustov, A. K. Mikitaev***Kabardino-Balkar State University, Ul. Chernyshevskogo 173, Nal'chik, 360004 Russia*

**Abstract** – Film-forming fatty aromatic copoly(ether sulfones), processable by injection molding, are obtained from 2,2-di-(4-oxyphenyl)-propane and from phenolphthalein and a mixture of 4,4'-(dichlorodiphenyl sulfone) and  $\alpha,\alpha'$ -para-(xylylene dichloride). The dependence of copoly(ether sulfone) properties on the dihaloid derivative residue content in macromolecules is established.