

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1994, том 36, № 5, с. 725 - 729

СИНТЕЗ  
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.954

### ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФИДЫ С ПОЛЯРНЫМИ МОСТИКОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

© 1994 г. В. И. Неделькин, С. И. Овсянникова, Ю. П. Квачев, Е. М. Чайка,  
И. И. Дубовик, М. Н. Ильина, Я. В. Генин, В. С. Папков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 22.09.93 г.

В сравнении с поли-1,4-фениленсульфидом исследованы фазовое состояние, термические, динамические механические и другие характеристики двух новых полиариленсульфидов – поли-1,4-фениленсульфидсульфона и поли-1,4-фениленсульфидкетона, содержащих в основной цепи наряду с сульфидными мостиковые сульфоновые и кетонные группировки между 1,4-замещенными бензольными кольцами. Установлено, что введение полярных мостиковых группировок в цепь поли-1,4-фениленсульфида позволяет существенно повышать температуру стеклования и получать полимеры с различной надмолекулярной структурой, растворимостью, термическими характеристиками. При этом чередование S- и CO-мостиков не препятствует кристаллизации полимера, в то время как введение групп SO<sub>2</sub> в цепь поли-1,4-фениленсульфида приводит к образованию аморфного полимера, кристаллизация которого затруднена или вообще невозможна.

#### ВВЕДЕНИЕ

Полиариленсульфиды – один из наиболее доступных и перспективных классов теплостойких конструкционных термопластов, простейший представитель которых – поли-1,4-фениленсульфид (ПФС) выпускается в ряде стран в промышленных масштабах. Однако невысокая температура стеклования ПФС (~90°C) ограничивает в ряде случаев использование материалов на его основе при повышенных температурах [1 - 4]. С целью получения более теплостойких термопластов ариленсульфидного типа представляется целесообразным введение в основную полимерную цепь наряду с сульфидными чередующимися сульфоновыми или кетонными мостиковых группировок между 1,4-замещенными фениленовыми фрагментами. Наличие таких сильнополярных и одновременно более жестких [5] мостиковых группировок между ароматическими кольцами должно сопровождаться повышением межмолекулярного взаимодействия и возрастанием вследствие этого теплостойкости полимерного материала. Имеющиеся отдельные сообщения о свойствах поли-1,4-фениленсульфидсульфона (ПФСС)

и поли-1,4-фениленсульфидкетона (ПФСК) носят разрозненный характер и относятся в основном к полимерам с невысокой ММ [6 - 9]. Сопоставительный анализ свойств такого рода полимеров отсутствует.

Настоящая работа посвящена изучению влияния чередующихся с сульфидными кетонных или сульфоновых мостиковых группировок между 1,4-замещенными фениленовыми фрагментами на структуру и свойства полиариленсульфидов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза высокомолекулярных ПФСС и ПФСК использовали реакцию высокотемпературной поликонденсации 4,4'-дихлордифенилсульфона или 4,4'-дифтормензофенона с сульфидом натрия в среде высококипящих амидных растворителей. Повышенная реакционноспособность активированных электроноакцепторными мостиковыми группами атомов галогена в исходных мономерах по сравнению с 1,4-дихлорбензолом в синтезе ПФС позволила получить более высокомолекулярные, чем ПФС, полимеры.

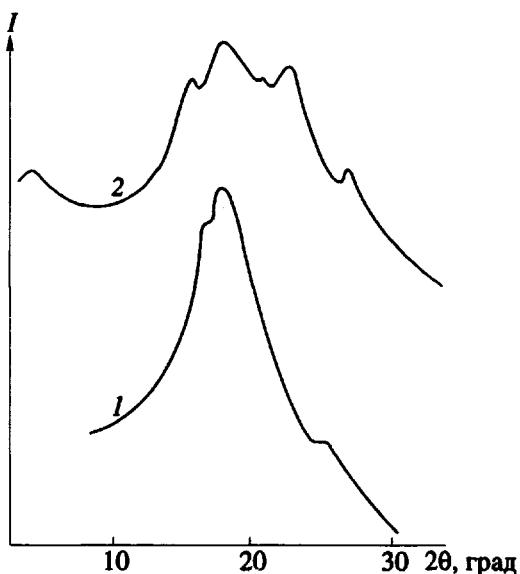


Рис. 1. Дифрактограммы ПФСС (1) и ПФСК (2).

Использованный в работе ПФСС формулы  $\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}\right]_n$  имел  $M = 6.0 \times 10^4$  (определен методом светорассеяния в растворе в N-метилпирролидоне) и приведенную вязкость 0.6 дL/g (0.1 г полимера на 10 мл N-метилпирролидона, 30°C). ПФСК формулы  $\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}\right]_n$  имел приведенную вязкость 0.44 дL/g (0.1 г полимера на 10 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30°C). Для исследования использовали промышленный ПФС  $\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}\right]_n$  с приведенной вязкостью 0.15 дL/g (1-хлорнафталин, 206°C), что, по данным Стейси [10], соответствует  $M \sim 1.5 \times 10^4$ .

Поли-1,4-фениленсульфон получали твердофазным окислением порошкообразного ПФС 30%-ным раствором перекиси водорода в среде уксусной кислоты по разработанной нами ранее методике [11].

Образцы смесей ПФСС с кристаллическими ПФС и поли-1,4-фениленсульфоном, используемыми для инициирования кристаллизации, формировали при температуре 280°C и давлении 6 МПа в течение 10 мин с последующей выдержкой при 240°C в течение 1 ч.

Попытки кристаллизации ПФСС в присутствии бензофенона проводили по аналогии с известной методикой кристаллизации полизэфирэфиркетона [12] с прогреванием смесей при 180°C в течение 32 ч и сушкой при 150°C в вакууме  $10^{-3}$  мм рт. ст. Другую низкомолекулярную затравку кристаллизации – фенил-β-нафтиламин вводили в ПФСС в количестве 10% с последующим прогреванием смеси при 260°C в течение 36 ч. Для кристаллизации ПФСС из раствора в

дифенилсульфоне ~10%-ный раствор полимера охлаждали от температуры ~250°C до комнатной в течение 1 ч с последующей экстракцией дифенилсульфона из твердого продукта ацетоном в аппарате Сокслета в течение 16 ч.

Образцы пленок из ПФСС готовили компрессионным прессованием при 320°C с охлаждением в пресс-форме. Толщина полученных пленок 60 мкм.

Измерения вязкоупругих свойств (модуля наложения  $G'$ , модуля потерь  $G''$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$ ) выполняли на динамическом механическом анализаторе фирмы "Дюпон", модель 983. За исключением ПФСС, использовали метод фиксированной частоты (1 Гц, амплитуда колебаний 0.50 мм) при скорости нагревания 1 град/мин. В случае ПФСС эксперимент проводили в резонансном режиме при амплитуде колебаний 0.70 мм и скорости сканирования 3 град/мин. Образцы готовили компрессионным прессованием.

Термомеханические измерения проводили при постоянной нагрузке (напряжение сжатия 0.08 МПа) по методике [13].

ТГА образцов в вакууме  $10^{-2}$  мм рт. ст. проводили на специальной термогравиметрической установке УВДТ [14] при скорости нагревания 2.5 град/мин, ТГА на воздухе – на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагревания 5 град/мин.

ДТА поли-1,4-фениленсульфидкетона выполняли на дериватографе фирмы МОМ при скорости нагревания 3 град/мин.

Рентгенограммы полимеров снимали на приборе ДРОН-2 с  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучением.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью изучения влияния мостиковых группировок на термическую и термоокислительную устойчивость полиариленсульфидов были сняты кривые динамического термогравиметрического анализа ПФСС и ПФСК на воздухе и в вакууме. По данным динамического ТГА на воздухе, оба полимера не имеют потерь в весе при нагревании до 400°C, в то время как потери в весе линейного ПФС в данных условиях начинаются при температуре ~360°C [11]. При испытании в вакууме при более медленной скорости подъема температуры потери в весе при 400°C составляют соответственно 2 и 3% для ПФСС и ПФСК. При этом в температурной области 400–520°C ПФСС имеет меньшие потери в весе по сравнению с ПФСК. Из этих данных следует, что введение в цепь ПФС наряду с сульфидными чередующимися электроноакцепторных мостиковых сульфоновых и кетонных группировок несколько повышает термическую и термоокислительную устойчивость полимеров.

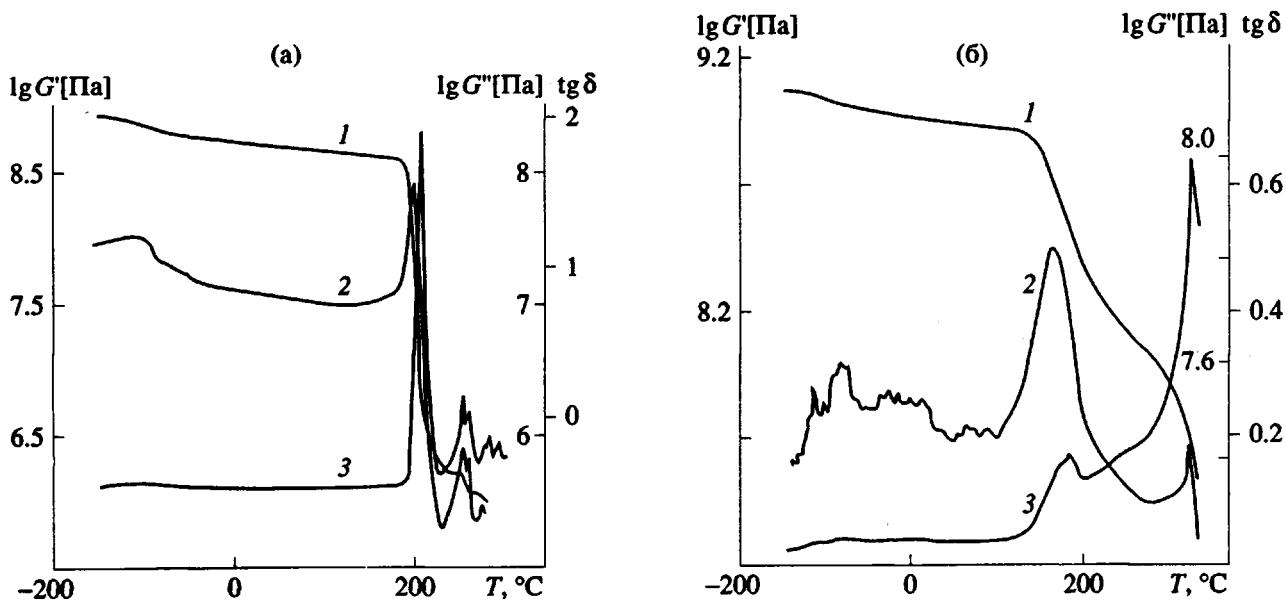


Рис. 2. Температурные зависимости модулей накопления  $G'$  (1), потерь  $G''$  (2) и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  (3) для ПФСС (а) и ПФСК (б).

Наличие в основной цепи полимеров различных по размерам и природе мостиковых группировок оказывает влияние на их склонность к надмолекулярной организации. На рис. 1 представлены дифрактограммы ПФСС и ПФСК, из которых видно, что образцы ПФСС являются аморфными с признаками упорядоченности (центр аморфного гало расположен при  $2\theta \approx 18^\circ$ ), в то время как ПФСК, подобно ПФС, имеет кристаллическую структуру, характеризующуюся основными дифракционными пиками при  $2\theta = 27^\circ; 23.5^\circ; 18^\circ$  и  $14^\circ$ . Интенсивность рефлексов на дифрактограммах невысока, и качественное сравнение кристалличности ПФСК с ПФС показывает, что степень кристалличности ПФСК значительно ниже и составляет порядка 20 - 30% по сравнению с ~60% для ПФС [15].

По-видимому, введение регулярно чередующихся с сульфидными кетонных группировок не вызывает ограничений к упорядоченной упаковке полимерных цепей, тогда как введение больших по объему сульфоновых мостиков препятствует кристаллизации.

Вследствие различий в надмолекулярной организации обоих полимеров их растворимость также существенно различна: аморфный ПФСС растворим при комнатной температуре в ряде полярных органических растворителей, таких, как N-метилпирролидон, ДМСО, ДМФА, ДМАА, тетрахлорэтан и т.п. При этом ПФСС способен образовывать с рядом растворителей устойчивые до 200°C кристаллические сольватные комплексы [16]. В то же время кристаллический ПФСК растворим только в концентрированной серной кислоте. Отметим, что ПФС по растворимости

занимает промежуточное положение и растворим в высококипящих органических растворителях только при температурах выше 200°C [1 - 4].

Изучение полимеров динамическим механическим методом показало, что температура стеклования ПФСС, определенная по положению максимума на температурной зависимости тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ , составляет 207°C, а  $\beta$ -переход наблюдается при температуре -105°C (рис. 2а). В случае ПФСК (рис. 2б) максимум  $\operatorname{tg} \delta$  находится при 183°C, а  $\beta$ -переход – при температуре -80°C. Отметим, что приводимые ранее значения температуры стеклования ПФСК весьма противоречивы – от 138 [17] до 390°C [7]. Сравнение температур стеклования обоих полимеров с температурой стеклования ПФС (~90°C) показывает, что введение полярных сульфоновых и кетонных группировок через одну сульфидную связь в цепи поли-1,4-фениленсульфида повышает температуру стеклования полимера, например, на 116°C при введении сульфоновой группы.

Попытки определения методом ДСК температуры плавления образцов ПФСК, запрессованных в алюминиевые чашечки, оказались неудачными, вероятно, вследствие ускоряющего действия алюминия на процессы термохимических превращений ПФСК. При исследовании полимеров методом ДТА в керамических тиглях максимум эндотермического пика плавления на кривой ДТА поли-1,4-фениленсульфидкетона наблюдается при 343°C (рис. 3) (температура плавления составляет ~11 Дж/г).

Согласно данным термомеханических исследований (рис. 4), деформация в образцах ПФСС под нагрузкой начинает развиваться в области

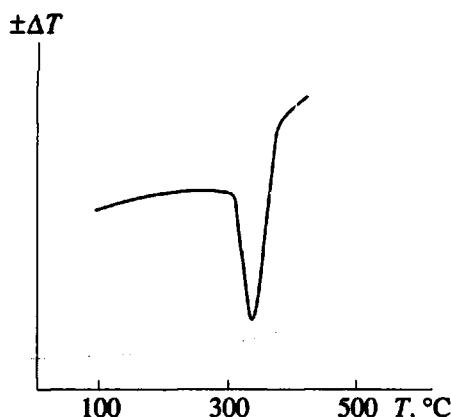


Рис. 3. Кривая ДТА поли-1,4-фениленсульфид-кетона.

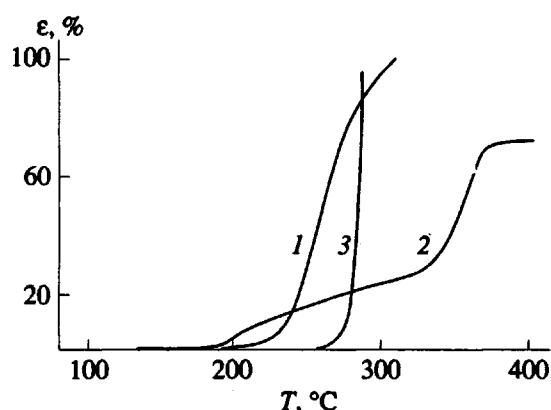


Рис. 4. Термомеханические кривые ПФСС (1), ПФСК (2) и ПФС (3).

температуры стеклования  $\sim 220^{\circ}\text{C}$ , а в образцах ПФСК – при его плавлении около  $340^{\circ}\text{C}$  (для сравнения  $T_{\text{пл}} \text{ ПФС} \sim 280^{\circ}\text{C}$ ). Последний факт указывает на то, что введение в цепь полифениленсульфида чередующихся с сульфидными полярных кетонных групп приводит к значительному увеличению температуры плавления полимера и соответственно повышению его теплостойкости. В противоположность ПФСК приготовленные нами образцы ПФСС, как было указано выше, являлись аморфными, хотя гомополимеры, содержащие только сульфидные или сульфоновые мостики между 1,4-замещенными ароматическими кольцами – ПФС и поли-1,4-фениленсульфон, из звеньев которых состоит элементарное звено ПФСС, – кристаллизующиеся полимеры с близкой кристаллической структурой [18].

В предположении, что кристаллизация ПФСС может быть кинетически затрудненной, мы использовали различные способы кристаллизации ПФСС.

Ранее нами было обнаружено, что ПФСС из растворов кристаллизуется вместе с растворителем с образованием устойчивых сольватных ком-

плексов, которые аморфизуются после удаления растворителя [16]. Поэтому для кристаллизации ПФСС мы попытались использовать кристаллизующийся растворитель с близким к элементарному звену полимера строением – дифенилсульфон. Ождалось, что при охлаждении горячего раствора ПФСС в дифенилсульфоне кристаллизация последнего инициирует кристаллизацию полимера. Однако после экстракции дифенилсульфона из полученного после охлаждения твердого продукта оставшийся ПФСС был аморфен, хотя и имел слабые признаки упорядоченности. Кристаллизации также не происходило при охлаждении расплава ПФСС от температуры  $320^{\circ}\text{C}$  до комнатной в течение 0.5 – 1.0 ч. Волокна ПФСС, формованные экструзией из расплава при температуре  $320^{\circ}\text{C}$  и степени вытяжки 4600%, слабо ориентированы и аморфны. При последующей вытяжке при  $150^{\circ}\text{C}$  на 90% наблюдалось только слабое текстурирование. Вытяжка пленок ПФСС при температурах несколько ниже ( $200^{\circ}\text{C}$ ) и выше ( $220^{\circ}\text{C}$ ) температуры стеклования соответственно на 250 и 320% не приводила к кристаллизации и сопровождалась образованием только слабоориентированной текстуры.

Мы попытались также инициировать кристаллизацию ПФСС введением различных добавок в качестве зародышебобразователей, в частности мелкодисперсных поли-1,4-фениленсульфона и ПФС, кристаллическая структура которых может быть близка к ожидаемой кристаллической структуре ПФСС. Однако такой подход также оказался безуспешным, и на рентгенограммах образцов смесей не обнаружено дополнительных рефлексов, кроме рефлексов самих ПФС и поли-1,4-фениленсульфона, а на температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  смеси ПФСС с 50 мас. % поли-1,4-фениленсульфона наблюдались только резкий переход при  $205 - 215^{\circ}\text{C}$ , соответствующий стеклованию ПФСС, и четкий максимум при  $325^{\circ}\text{C}$ , обусловленный, вероятно, расстекловыванием поли-1,4-фениленсульфона, а механические потери при  $373^{\circ}\text{C}$  относятся, вероятно, к химическому структурированию смеси. При введении в ПФСС низкомолекулярных затравок – бензофенона или фенил- $\beta$ -нафтиламина – кристаллизация образцов также не наблюдалась.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение полярных мостиковых группировок в цепь поли-1,4-фениленсульфида позволяет получать полимеры с различной склонностью к надмолекулярной упорядоченности, растворимостью, термическими характеристиками. Последнее проявляется, в частности, в том, что полярные группировки значительно повышают температуру стеклования полимера, причем сульфоновые мостики в большей степени, чем кетонные. Чередующиеся сульфидные и карбонильные мостики

между 1,4-замещенными фениленовыми фрагментами не препятствуют кристаллизации полимерных цепей, в то время как аналогично расположенные сульфидные и сульфоновые группировки затрудняют кристаллизацию, что ограничивает в определенной степени возможности использования поли-1,4-фениленсульфидсульфона выше его температуры стеклования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 11. С. 2065.
2. Сергеев В.А., Неделькин В.И. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В.В. М.: Наука, 1988. С. 124.
3. Hill H.W., Brady D.G. // Encyclop. Polymer Sci. Eng. N.Y.: Wiley Intersci. Publ., 1987. V. 11. P. 531.
4. Lopez L.C., Wilkes G.L. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989. V. 29. № 1. P. 83.
5. Carlier V., Devaux J., Legras R., McGrail P.T. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 24. P. 6646.
6. Сергеев В.А., Неделькин В.И., Лепилин В.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 2. С. 139.
7. Mukherjee D., Pramanik P. // Indian J. Chem. A. 1982. V. 21. № 5. P. 501.
8. Durvasula V.R., Stuber F.A., Bhattacharjee D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 2. P. 661.
9. Bartman M., Burzin K. Pat. 3602785 BRD // Chem. Abstrs. 1987. V. 106. № 4. 192088.
10. Stacy C.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 3. P. 3539.
11. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 533.
12. Beck H.N., Nowak R.M. Pat. 4897307 USA // РЖХим. 1990. 24Т 103П.
13. Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.
14. Папков В.С., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 1. С. 80.
15. Brady D.G. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 9. P. 2541.
16. Гладкова Е.А., Неделькин В.И., Овсянникова С.И., Андрианова О.Б., Генин Я.В., Комарова Л.И., Павлова С.-С.А., Дубровина Л.А., Сергеев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 80.
17. Hogo T., Asakawa T., Kato R. Pat. 02-199132 Japan // Chem. Abstrs. 1990. V. 113. № 26. 233107.
18. Цванкин Д.Я., Папков В.С., Дубовик И.И., Сергеев В.А., Неделькин В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 5. С. 366.

## Polyarylene Sulfides with Polar Bridge Groups in the Main Chain

V. I. Nedel'kin, S. I. Ovsyannikova, Yu. P. Kvachev, E. M. Chaika, I. I. Dubovik,  
M. N. Il'ina, Ya. V. Genin, and V. S. Papkov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract** – The phase state, thermal, dynamic mechanical, and other characteristics of two new polyarylene sulfides, namely, poly(1,4-phenylene sulfide sulfone) and poly(1,4-phenylene sulfide ketone), containing the sulfone or ketone groups between 1,4-substituted benzene rings in their main chain, which alternate regularly with the sulfide bridges, were studied in comparison with poly(1,4-phenylene sulfide). It was established that the introduction of polar bridge groups into the chain of poly(1,4-phenylene sulfide) increases substantially the glass transition point of the polymer and provides conditions for preparing polymers with various supramolecular structures, solubility, and thermal characteristics. Alteration of the S- and CO-bridges does not interfere with crystallization of the polymer, while the incorporation of the SO<sub>2</sub> groups in the chain of poly(1,4-phenylene sulfide) gives an amorphous polymer crystallization of which is either difficult or unfeasible at all.