

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРСУЛЬФОНКЕТОНОВ

Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А. \*, Шокумова М.У., Гучинов В.А.

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

\*d.beeva@mail.ru

*Работа посвящена изучению процессов синтеза и исследованию физико-механических и термических свойств новых ароматических сополиэфирсульфонкетонов, в зависимости от химического строения диолов и активированных дигалогидаренов более простым, экономичным способом. Показано, что путем регулирования соотношения дифенолов, активированных ароматических дигалогидов, а также порядка их введения в реакцию сополиконденсации, можно синтезировать ароматические сополиэфирсульфонкетоны с повышенными физико-механическими и температурными показателями.*

**Ключевые слова:** сополиэфирсульфонкетон, сополиконденсация, 4,4'-дихлордифенилсульфон, 4,4'-дифторбензофенон, 1,4-диоксибензол, 4,4'-диоксидифенилпропан.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW AROMATIC COPOLYETHER SULFONEKETONES

Beev A.A., Khashirova S.Yu., Beeva D.A., Shokumova M.U., Guchinov V.A.

*Kabardino-Balkarian State University*

*The work is devoted to the study of synthesis processes and the study of the physico-mechanical and thermal properties of new aromatic copolyethersulfone ketones, depending on the chemical structure of diols and activated aromatic dihaloids in a simpler, more economical way. It is shown that by controlling the ratio of diphenols of activated aromatic dihaloids, as well as the order of their introduction into the copolycondensation reaction, it is possible to synthesize aromatic copolyethersulfoneketones with increased physical, mechanical and temperature parameters.*

**Keywords:** copolyethersulfoneketone, 4,4'-dichlorodiphenylsulfone, 4,4'-difluorobenzophenone, 1,4-dioxybenzene, 4,4'-dioxydiphenylpropane.

### Введение

Реалии современной жизни таковы, что ее невозможно представить без использования новых синтетических высокомолекулярных соединений, обладающих широким спектром важных эксплуатационных характеристик. Многие отрасли современной техники, например, автомобильная, авиационная, электронная, космическая, электротехническая, и другие испытывают острую нужду в новых полимерах и композиционных материалах органического характера, проявляющих повышенные теплофизические и физико-механические свойства.

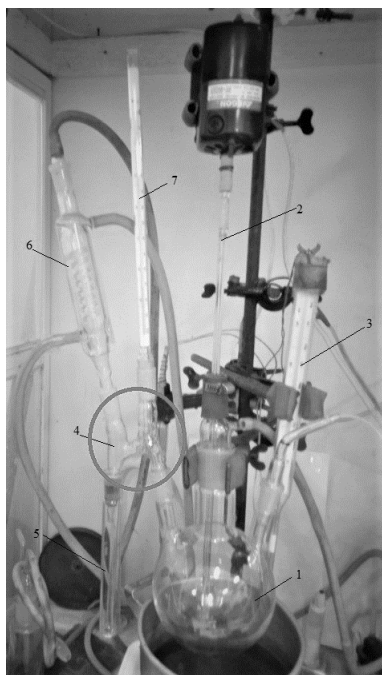
К таким материалам с успехом можно отнести ароматические сополиэфирсульфонкетоны (АСПЭСК). Удачное сочетание важных эксплуатационных характеристик полисульфонов, полифениленсульфонов, полиэфирэфиркетонов в структуре этих сополимеров, делает их незаменимыми суперконструкционными инженерными пластиками в перечисленных выше отраслях техники. При высоких значениях необходимых эксплуатационных показателей таких сополимеров, важными моментами являются простота технологии их получения и оправданность в экономическом плане. Количество публикаций, посвященных таким полимерным материалам, с каждым годом стабильно увеличивается.

Синтезированы сополиэфиры и ароматические полиэфирсульфонкетоны на основе дифенилолпропана, фенолфталеина, фенолфлуорена и предложены способы их получения [1–3]. Процессы синтеза этих полиэфиров являются многостадийными, длительными, – сначала получают олигосульфокетоны в среде высококипящих растворителей, например, диметилсульфоксида в течение 7–10 ч, которые выделяют из раствора, очищают и сушат в течение 48 ч. Полученные олигомеры затем вводят в реакции с дигалогенаренами для получения сополимеров. Реакцию синтеза полимеров проводят в диметилсульфоксиде при 170–180 °С в течение 8–10 ч, реакционный раствор разбавляют трехкратным по объему растворителем, используемом при синтезе, осаждают. Затем полимер очищают, сушат в течение 48 ч.

### Экспериментальная часть

В работе, впервые в практике проведения поликонденсационных реакций синтеза полимеров, использована усовершенствованная установка по получению полимеров в растворах методом высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации, позволяющая корректно, более просто и объективно наблюдать за протеканием реакции сополиконденсации.

При обычном способе проведения высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации, трудно судить о степени завершенности реакции, особенно в тех случаях, когда нет необходимости получить супервысокомолекулярные полимеры. Большинство промышленно получаемых поликонденсационных полимеров перерабатывают методом экструдирования, а полимеры с высокой вязкостью, что свойственно супервысокомолекулярным соединениям (полисульфоны, полифениленсульфоны, полиэфиркетоны, полиэфирэфиркетоны, и многие другие), из-за низкого показателя текучести расплава, невозможно переработать этим методом. Исходя из изложенного, предлагается новая, усовершенствованная, более информативная методика проведения высокотемпературных, поликонденсационных реакций в растворе. На *рис. 1* показана установка по синтезу поликонденсационных полимеров в растворах с использованием усовершенствованной ловушки Дина – Старка.



*Рис. 1.* Усовершенствованная установка по получению полимеров в растворах методом высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации:

- 1 – реакционная колба; 2 – механическая мешалка; 3 – термометр для контроля температуры в бане;
- 4 – переходное устройство; 5 – приемник отгоняемой жидкости; 6 – обратный холодильник;
- 7 – термометр для контроля температуры отгоняемых паров.

Сущность ее заключается в том, в переходное устройство аппарата Дина – Старка, установлено дополнительное колено, куда устанавливается термометр (*рис. 1*, п. 7). Это позволяет следить за температурой отгоняющихся паров азеотропной смеси, а также некоторыми их физическими параметрами,

например, за их показателем преломления, ИК-спектрами, и пр. При протекании реакции поликонденсации в определенном временном интервале, эти показатели меняются. Можно считать достижение постоянства отслеживаемых физических параметров отгоняемых паров азеотропной смеси, моментом завершения реакции. Способ позволяет останавливать реакцию поликонденсации, не доводя до момента, когда получается слишком высоковязкий полимер.

#### Пример синтеза ароматического сополиэфирсульфонкетона

Синтез ароматического сополиэфирсульфонкетона из 4,4'-диоксидифенилпропана (ДОФП), 1,4-диоксибензола (ДОБ), 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) и 4,4'-дифторбензофена (ДФБФ) при мольных соотношениях: ДОФП:ДОБ = 0,1:0,9; ДХДФС:ДФБФ = 0,1:0,9.

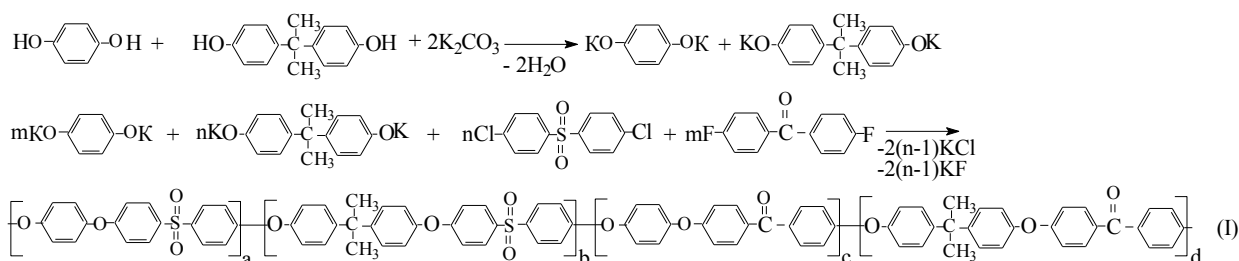
В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, усовершенствованной ловушкой Дина – Старка и приспособлением для ввода газообразного азота, загружают 3,424 г (0,015 моль, 10 %) ДОФП, 14,865 г (0,135 моль, 90 %) ДОБ, 4,308 г (0,015 моль) ДХДФС, 27 г (0,195 моль) карбоната калия, 400 мл N,N-диметилацетамида, включают подачу газообразного азота. Температуру повышают до 170 °С (в бане), отгоняя воду в виде азеотропной смеси с ДМАА. После полной отгонки воды, температура отгоняющихся паров принимает постоянное значение, выдерживают 30 мин, и понижают температуру до 80 °С. При постоянной подаче азота добавляют в колбу 29,458 г (0,135 моль, 90 %) ДФБФ. Снова поднимают температуру до 170 °С, и выдерживают в течение 2,5 ч. Смесь разбавляют в горячем состоянии отогнанным в ходе реакции ДМАА и осаждают полимер в виде суспензии, прикапывая к подкисленной воде при интенсивном перемешивании. Осадок сополиэфирсульфонкетона отфильтровывают, промывают водой от ионов и N,N-диметилацетамида и сушат при 90 °С 2 ч, при 150 °С 3 ч под вакуумом.

Приведенные вязкости определены для 0,5 %-ных растворов АСПЭСК в ДМАА, или дихлоруксусной кислоте. Температуры стеклования ( $t_{\text{стекл.}}$ ) определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии («Perkin-Elmer»). Удельная ударная вязкость с надрезом  $\bar{A}$  определена на образцах с размерами 4×6×10 мм на приборе «Динстат» по ГОСТ 4647-2015 (Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи). Прочность на разрыв  $\sigma_r$  определена на лопатках тип 5 по ГОСТ 11262-2017. Термогравиметрический анализ (ТГА) проведен на воздухе на дериватографе «Perkin-Elmer» при скорости подъема температуры 5 °С в мин.

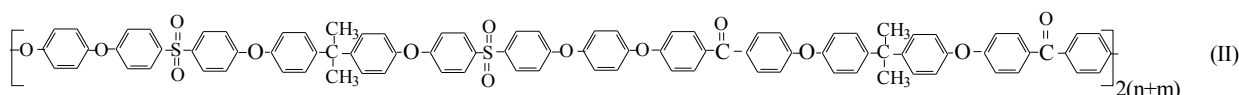
#### Обсуждение результатов

В представленной работе ароматические сополиэфирсульфонкетоны синтезированы из четырех мономеров, где в качестве нуклеофильных реагентов использованы: 4,4'-диоксидифенилпропан, 1,4-диоксибензол, а электрофильная часть представлена веществами: 4,4'-дихлордифенилсульфон и 4,4'-дифторбензофенон.

Процессы сополиконденсации проведены непрерывным методом, при постадийной загрузке дигалогидпроизводных, разбавлении реакционной смеси, отогнанной в процессе синтеза растворителем, содержащим азеотропную воду. Для сопоставления результатов также осуществлены синтезы одновременной загрузкой исходных реагентов. По реакциям высокотемпературной сополиконденсации получены новые АСПЭСК [7] строения.



Не исключается также образование определенной доли сополимеров статистического строения.



Исследование зависимости порядка введения реагентов на приведенную вязкость при получении АСПЭСК показало, что более высокие результаты получаются, если сначала провести реакцию между нуклеофильными реагентами и менее активным электрофилом – ДХДФС, затем ввести более активный электрофильный реагент –ДФБФ. Ниже приведены (табл. 1) свойства синтезированных ароматических сополиэфирсульфонкетонов. Для сравнения, проведен сравнительный синтез сополиэфирсульфонкетона с одновременной загрузкой всех мономеров (опыт № 7).

Таблица 1

Некоторые свойства синтезированных АСПЭСК

Опыт №	Мольное соотношение мономеров ДОФП:ДОБ/ ДХДФС:ДФБФ	ТГА, температуры потерь массы в воздухе, °С			Т <sub>стек.</sub> , °С	П <sub>прив.</sub> , дл/г	σ <sub>p</sub> , МПа	А̄ с надрезом, кДж/м <sup>2</sup>
		2 %	5 %	10 %				
1	0,1:0,9/0,1:0,9	520	538	561	166	0,35	81,3	9,0
2	0,2:0,8/0,2:0,8	513	527	542	165	0,46	82,5	12,0
3	0,3:0,7/0,3:0,7	503	521	533	167	0,54	82,3	15,0
4	0,5:0,5/0,5:0,5	497	515	522	171	0,71	85,6	17,0
5	0,7:0,3/0,7:0,3	492	487	515	174	0,83	86,6	20,0
6	0,9:0,1/0,9:0,1	483	491	508	180	0,97	88,4	32,0
7	0,1:0,9/0,1:0,9	488	495	498	159	0,29	79,7	8,0

В конце реакции синтеза, реакционную смесь разбавляли отогнанным в ходе получения сополиэфирсульфонкетона растворителем. Это упрощает стадию выделения сополимера, экономит органический растворитель, удешевляет стоимость конечного продукта и улучшает очистку АСПЭСК от примесей ионного характера.

На рис. 2 даны зависимости приведенных вязкостей (1) и температур стеклования (2) АСПЭСК от мольного содержания ДОФП и ДХДФС. Как видно из рис. 2 повышение содержания нуклеофила ДОФП и электрофила ДФБФ в сополимерах, приводит к возрастанию вязкости и температуры стеклования, что можно объяснить понижением сегментальной подвижности сополиэфирсульфонкетонов с повышением мольной доли этих реагентов.

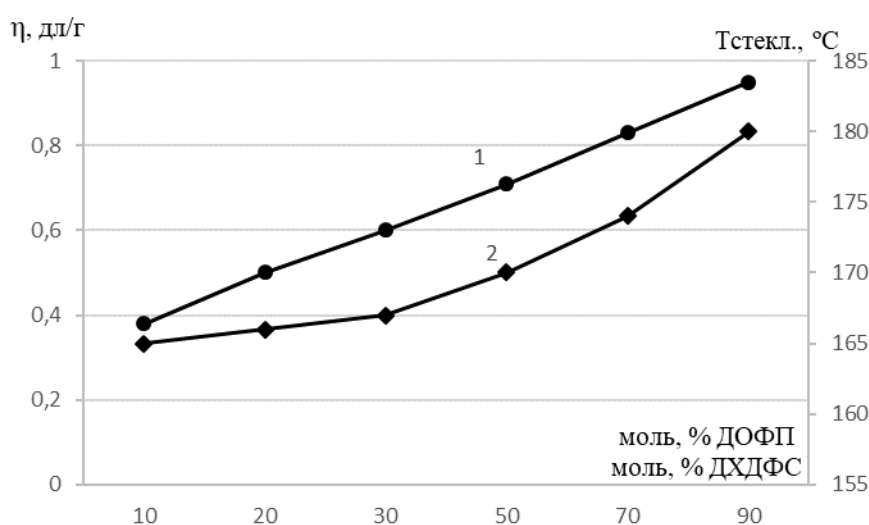


Рис. 2. Зависимость приведенных вязкостей (1) и температур стеклования (2) АСПЭСК от мольного содержания ДОФП и ДХДФС

Увеличение содержания нуклеофильного реагента ДОБ и электрофила ДФБФ в ароматических сополиэфирсульфонкетонах способствует росту их термоокислительной устойчивости (рис. 3).

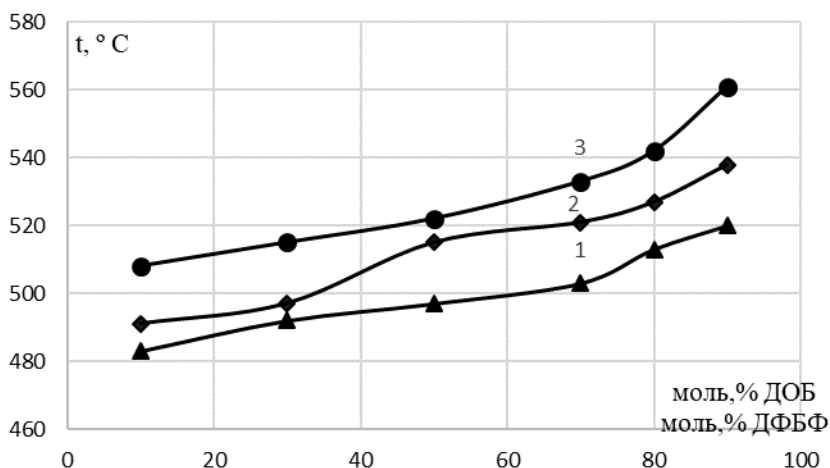
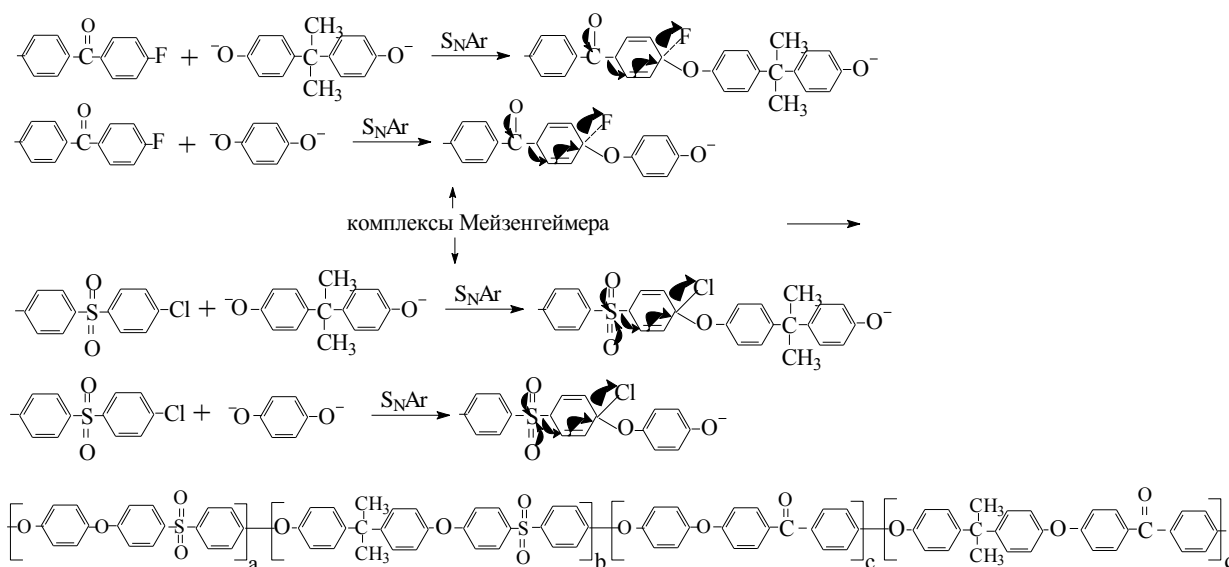


Рис. 3. Зависимость температур потерь массы АСПЭСК от мольного содержания ДОБ и ДФБФ: 1 – 2 %; 2 – 5 %; 3 – 10 %

Согласно существующим представлениям, реакции нуклеофильного замещения атомов галогенов диолами в 4,4'-дифторбензофеноне и 4,4'-дихлордифенилсульфоне протекают через стадию образования комплексов Мейзенгеймера, при котором имеет место стабилизация отрицательного заряда ароматического ядра электронами электроноакцепторной группы по следующему механизму:



Результаты, полученные в данной работе, позволяют сделать заключение о возможности получения ароматических сополиэфирсульфонкетонов с регулируемыми значениями молекулярной массы, температурных и механических характеристик. Синтезированные сополиэфирэфиркетоны представляют интерес для получения изделий специального назначения методами аддитивных технологий. Проводить процессы сополиконденсации можно как поэтапной, так и одновременной загрузкой реагентов, что в свою очередь, определяется поставленными задачами. Разработанная усовершенствованная методика проведения высокотемпературных, поликонденсационных реакций в растворе является информативной и позволяет объективно следить за течением реакции синтеза полимеров, упрощает выделение и очистку конечных продуктов.

### Библиография

1. Perces V., Nava H. Synthesis of aromatic polyethers by scholl reaction. I. Poly (1,1'-dinaphtil ether phenil sulfone)s and Poly (1,1'-dinaphtil ether phenil ketone)s // Journal of polymer science: Part A: polymer chemistry. 1988. V. 26. P. 783–805.

2. Патент РФ № 2436762. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хасбулатова З.С., Асуева Л.А., Насурова М.А., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Опубл. 20.12.2011. Бюл. № 35.
3. Патент РФ № 2556229. Ароматические полиэфирсульфонкетоны / Хараев А.М., Шаов А.Х., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б. Опубл. 10.07.2015. Бюл. № 19.
4. Патент РФ № 2691394. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Микитаев А.К. Опубл. 13.06.2019 г. Бюл. № 17.
5. Beev, A.A., Khashirova, S.Yu., Beeva, D.A., Musaev Yu. I. Aromatic Copolyether Ether Ketones Derived From Hydroquinone // *Fibre Chemistry*. 2018. V. 49, N 6. P. 411–413.
6. Beev, A.A., Khashirova, S.Yu., Beeva, D.A., Shokumova, M.U., Alov, V.Z. Some features of copoly(arylene ether ether ketone) synthesis by nucleophilic substitution reaction // *Key Engineering Materials*. 2019. V. 816. P. 9–13.
7. Beev A.A., Khashirov A.A., Beeva D.A., Shokumova M.U. Influence Of copolycondensation Conditions On The Synthesis And Properties Of Aromatic Copolyesulphonketones // *Key Engineering Materials*. 2021. V. 899. P. 532–539.
8. Патент РФ № 2688142. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Микитаев А.К. Опубл. 20.05.2019 г. Бюл. № 14.
9. Патент РФ № 2698719. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Опубл. 29.08.2019 г. Бюл. № 25.
10. Патент РФ № 2698714. Ароматические хлорсодержащие сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Опубл. 29.08.2019 г. Бюл. № 25.
11. Патент РФ № 2710365. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны повышенной огнестойкости / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Опубл. 26.12.2019 г. Бюл. № 36.