

## ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОПОЛИЭФИРСУЛЬФОНСУЛЬФИДЫ

<sup>1</sup>Ялхороева М.А., <sup>1</sup>Парчиева М.М., <sup>2</sup>Бажева Р.Ч.\*, <sup>2</sup>Хараев А.М., <sup>1</sup>Инаркиева З.И., <sup>2</sup>Бесланеева З.Л.

<sup>1</sup>*Ингушский государственный университет*

<sup>2</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

\*r.bazheva@mail.ru

*Представлены результаты исследования статистических сополиэфирсульфонсульфидов на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и сульфида натрия.*

**Ключевые слова:** высокотемпературная поликонденсация, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, дихлорэтиленовая группа.

## HALOGEN-CONTAINING COPOLYETHER SULPHONE SULFIDES

<sup>1</sup>Yalkhoroeva M.A., <sup>1</sup>Parchieva M.M., <sup>2</sup>Bazheva R.Ch., <sup>2</sup>Kharaev A.M., <sup>1</sup>Inarkieva Z.I., <sup>2</sup>Beslaneeva Z.L.

<sup>1</sup>*Ingush State University*

<sup>2</sup>*Kabardino-Balkarian State University*

*The results of a study of random copolyethersulfone sulfides based on 4,4'-dichlorodiphenylsulfone, 1,1-dichloro-2,2-di(4-hydroxyphenyl)ethylene and sodium sulfide are presented.*

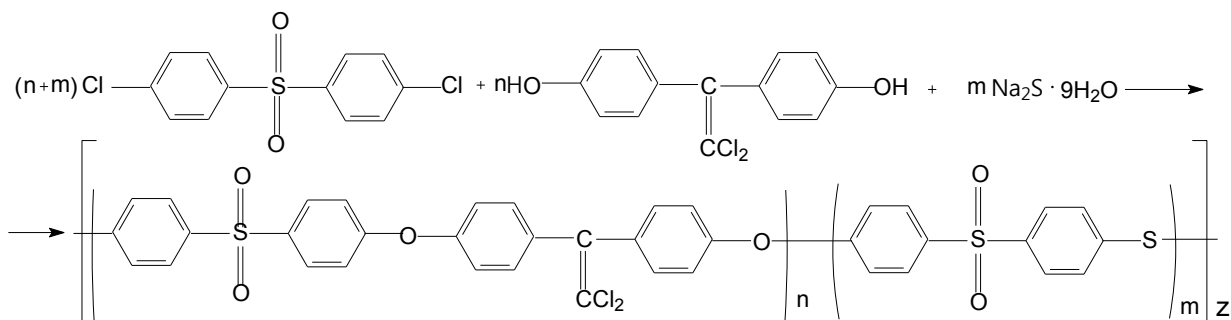
**Keywords:** high-temperature polycondensation, 1,1-dichloro-2,2-di(4-hydroxyphenyl)ethylene, dichloroethylene group.

В настоящее время определенный интерес вызвали исследования в области получения полиариленсульфидсульфонов, как перспективных теплостойких конструкционных термопластов, обладающих высокой химической стойкостью, хорошей перерабатываемостью литьем под давлением. По этой характеристике полиариленсульфидсульфоны превосходят полисульфоны [1–8].

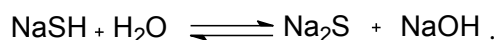
Успех полимерной химии зависит также от сырьевой базы, в частности, от используемых мономеров. Следует отметить, что количество используемых в настоящее время химической промышленностью мономеров даже в развитых странах весьма ограничено. В качестве сырьевой базы значительный интерес представляют галогенсодержащие мономеры, к которым, в частности, относятся бисфенолы 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (С-2), 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена (ТБС-2), дигалогенид 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена (ДДЕ), дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбокисфенил)этилена и др. В данных мономерах в структуре заложены определенные свойства, в частности, наличие двух атомов хлора предполагает получение полимеров на их основе с высокой огнестойкостью, наличие двойной связи – возможность провести дополиконденсацию при определенной температуре, а также возможность осуществить шивку полимера по месту раскрытия двойной связи. Это приводит, как было неоднократно доказано, к повышению многих эксплуатационных свойств – теплостойкости, термостойкости, механических характеристик [9–14].

В данной работе представлены результаты исследования статистических сополиэфирсульфонсульфидов на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и сульфида натрия.

Синтез сополиэфирсульфонсульфидов с различным соотношением звеньев полиэфирсульфона и полифениленсульфонсульфида проводили высокотемпературной поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения в среде N,N-диметилацетамида (ДММА) и использованием карбоната калия в качестве щелочного агента при температуре кипения ДММА (165–167 °С) по общей схеме.

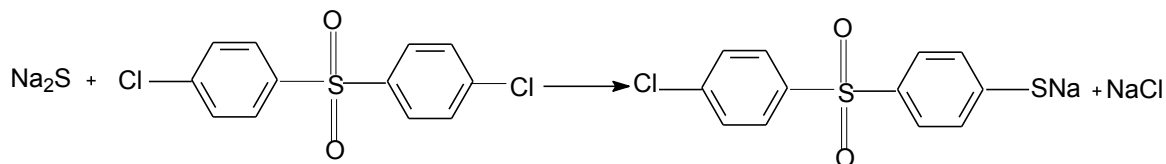
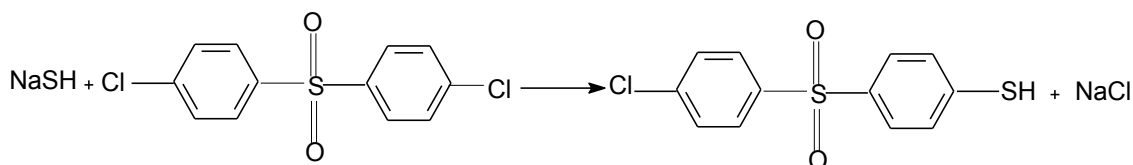


Известно, что процесс растворения сульфида натрия в водном растворе диметилсульфоксида сопровождается сольватацией и при невысоком содержании воды в реакционной системе данный процесс можно представить следующими уравнениями

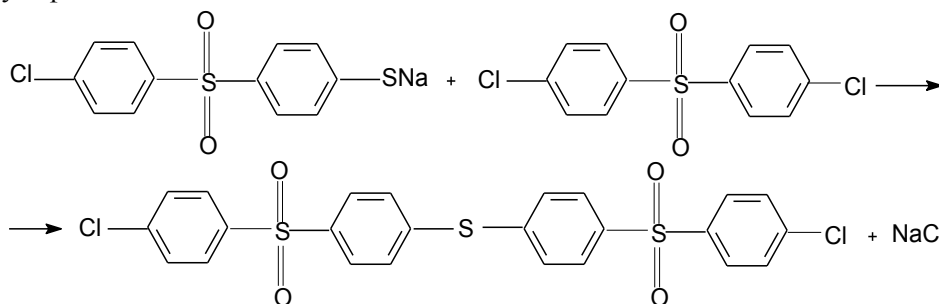


При небольших содержаниях воды в системе находится в основном NaSH.

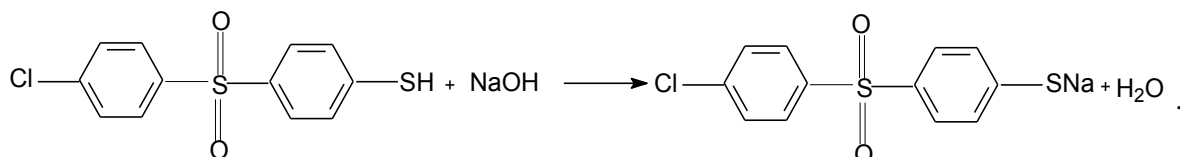
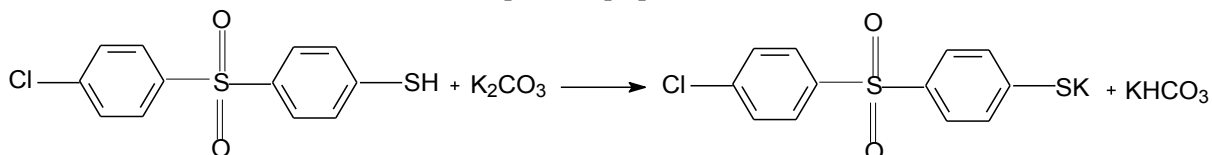
Образовавшийся NaSH и исходный сульфид натрия взаимодействуют с дихлордифенилсульфоном



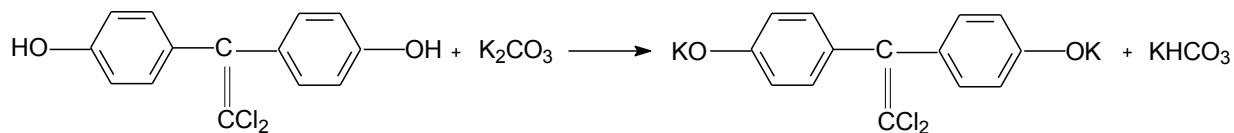
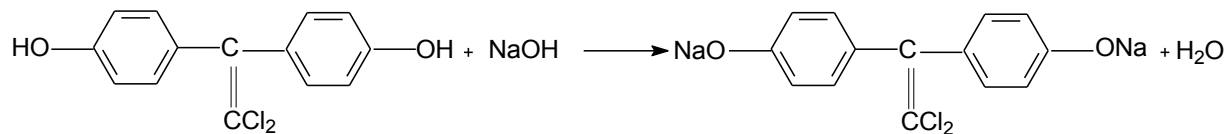
Далее продукты данных реакции взаимодействуют с карбонатом калия, гидроксидом натрия, дихлордифенилсульфоном



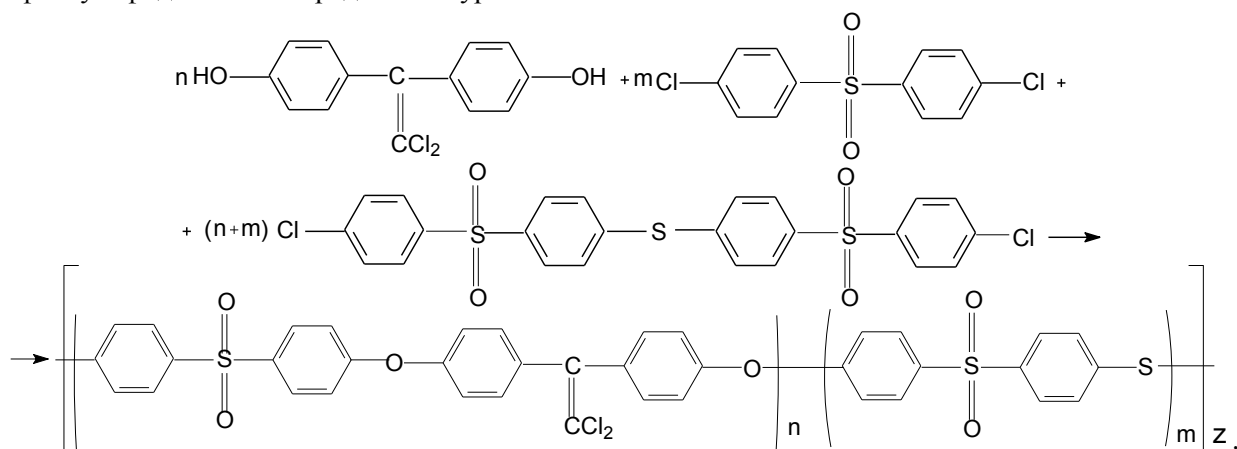
Образование 4,4'-бис(п-хлорфенилсульфонил)дифенилсульфида на этой стадии доказано авторами с помощью методов ЯМР и тонкослойной хроматографии [15–18].



Следует учесть, что для протекания указанной выше реакции берется избыток карбоната калия, уравнением образования натриевой соли бисфенола можно пренебречь, особенно в тех случаях, когда соотношение бисфенола  $\gg$   $\text{Na}_2\text{S}$ .



В дальнейшем в реакцию вступает калиевая соль бисфенола и общую схему синтеза полиэфирсульфонсульфидов можно представить уравнением



Изучение зависимости влияния используемого растворителя показало, что полимеры с высокой приведенной вязкостью получаются в N,N-диметилацетамиде, N,N-диметилформамиде, несколько хуже в диметилсульфиде (рис. 1).

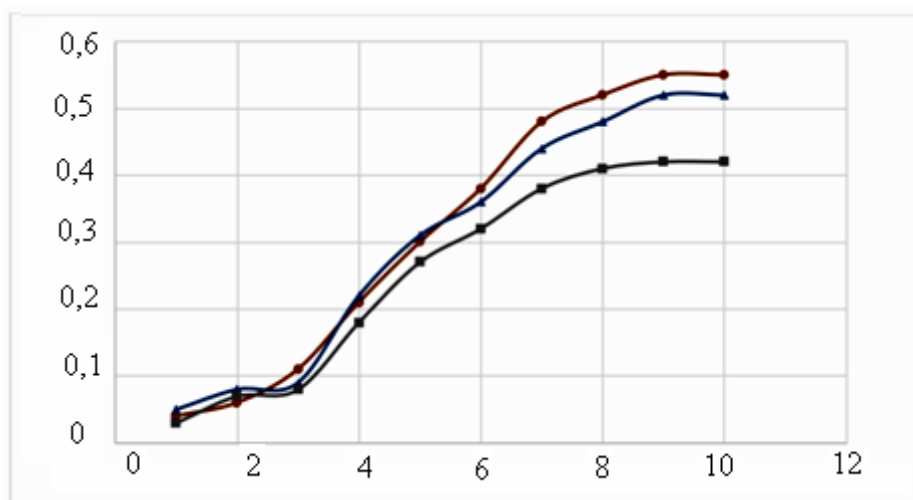


Рис. 1. Изменение приведенной вязкости ПЭСС-50 со временем в различных растворителях: ■- ДМСО, ▲ – ДМФА, ●- ДММА

Как видно из рис. 1, ПЭСС с достаточно высокой молекулярной массой получаются в течение 6–10 часов синтеза. Причем существенное нарастание вязкости происходит в интервале от 4 до 7 часов. Неудовлетворительная растворимость ПЭСС в ДМСО делает невозможной фильтрацию его от образовавшейся в процессе синтеза соли, поэтому необходимо перерастворение реакционной массы в подходящем (ДММА) растворителе, в растворе которого осуществляется отмывка от ДМСО и соли. В случае использования амидных растворителей отгон воды можно проводить вплоть до кипения реакционной

массы. Существенно и то, что реакционные массы после синтеза, в отличие от сульфоксидных и сульфоновых растворителей, жидкие и позволяют отделять неорганические соли после синтеза простой фильтрацией.

В дальнейшем для синтеза ПЭСС использовали ДМАА в качестве растворителя.

Изучена также динамика роста приведенной вязкости ПЭСС в зависимости от соотношения сульфоновых и сульфидных групп (рис. 2).

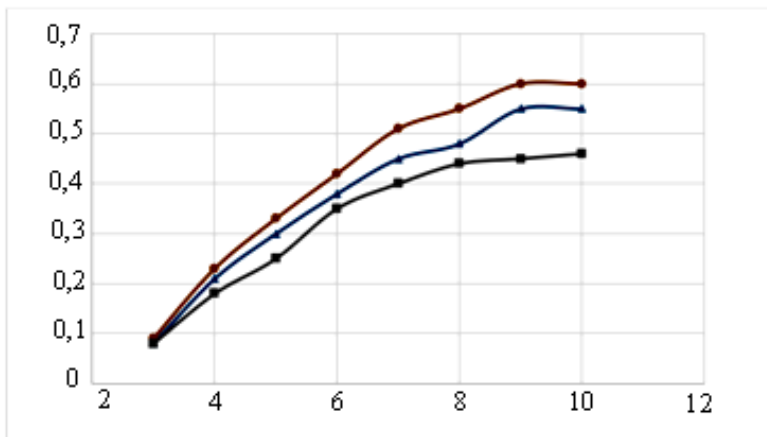


Рис. 2. Изменение приведенной вязкости ПЭСС со временем в зависимости от состава:

■- ПЭСС-70, ▲ – ПЭСС-50, ●- ПЭСС-30

Как показали исследования, данный способ получения позволяет получать с большей молекулярной массой, когда в ПЭСС преобладают сульфоновые группы, что логично, поскольку такие ПЭСС обладают лучшей растворимостью в ДММА. Тем не менее ПЭСС с высокой вязкостью получаются и в высоких содержаниях сульфидных групп.

Известно, что сведения о растворимости полимера имеют важное значение при выборе способов переработки, особенно если это касается переработки через растворы. Кроме этого, необходимо знать устойчивость полимера к действию различных растворителей.

В таблице представлена растворимость ПЭСС в зависимости от состава.

Синтезированные ПЭСС, в зависимости от состава, хорошо растворимы во многих хлорированных углеводородах и амидных растворителях. Так, ПЭСС при содержании сульфидсульфоновых звеньев до 70 мол. % хорошо растворимы в таких растворителях как 1,2-дихлорэтан, хлороформ, дихлорметан, N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформаид, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон. Растворимость данных ПЭСС сравнима с растворимостью полисульфона. Растворимость ПЭСС с содержанием сульфидсульфоновых групп 90 мол. % и более близка к полифениленсульфиду. Однако следует отметить, что согласно работе авторов, растворы подобных полимеров нестабильны в амидных растворителях и способны к структурированию [16–18].

Таблица

Растворимость ПЭСС в зависимости от состава

Растворитель	Содержание сульфидсульфоновых групп, мол. %						
	0	10	30	50	70	90	100
1,2-дихлорэтан	Р	Р	Р	Р	Р	НБ	Н
Метилбензол	НБ	НБ	НБ	НБ	Н	Н	Н
Хлорбензол	Р	Р	РН	РН	НБ	НБ	Н
N,N-диметилацетамид	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
N,N-диметилформаид	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Диметилсульфоксид	Р	Р	Р	Р	Р	НБ	НБ
N-метилпирролидон	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
1,2-дихлорэтан	Р	Р	Р	Р	Р	НБ	Н
Метилбензол	НБ	НБ	НБ	НБ	Н	Н	Н

Таким образом, получены новые полиэфирсульфонсульдные сополимеры с различным соотношением сульфоновых и сульфидных групп. Показано, что данные ПЭСС можно получать по способу аналогичному получению полисульфона на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил) пропана, без использования ацетатов щелочных металлов. Найдено, что ПЭСС растворимы в широком круге растворителей, однако увеличение доли сульфидных групп способствует ухудшению растворимости.

### Библиография

1. Шленский О.Ф., Минакова Н.В, Аристов В.М., Зеленев Ю.В., Быков Г.П. Структура и свойства ароматических полисульфонов // *Материаловедение*. 1999. № 6. С. 15–20.
2. Болотина Л.М, Чеботарев В.П. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов // *Пластические массы*. 2003. № 11. С. 3–7.
3. Альперн В.Д., Каграманов З.Г. Сульфоновые полимеры фирмы SOLVAY. Свойства и применение // *Пластические массы*. 2006. № 11. С. 3–6.
4. Снесаревский В.П. Применение материалов фирмы «ПОЛИПЛАСТИК» в производстве автомобильного электрооборудования // *Пластические массы*. 2001. № 6. С. 36–38.
5. Зенитова Л.А., Штейнберг Е.М. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2012. № 6 (6). С. 23–28.
6. Штейнберг Е.М., Сергеева Е.А., Зенитова, Л.А., Абдуллин И.Ш. Применение и производство полисульфона. Обзор // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 15, № 20. С. 168–171.
7. Баранов А.Б., Пексимов О.Е., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л. Исследование технологических характеристик материалов на основе полисульфона // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 11, № 5. С. 87–90.
8. Пексимов О.Е., Балабанова В.А., Динзбург И.Л., Казаков С.И. Термостойкие конструкционные термопласты – полисульфоны марки ПСФ-190, UDEL P-1700. Теплофизические, диэлектрические, физико-механические свойства в широком диапазоне температур и скоростей испытаний // *Пластические массы*. 2013. № 11. С. 20–21.
9. Barokova E.B., Bazheva R.Ch., Haraev A.M. Oligosulphones on the basis of 1,1-Dichlor-2,2-di(4-oxuhenyl)-Ethylene and 4,4'-dichlordiphenyl-sulphone obtained by high-temperature polycondensation // *Journal of the Ttibological Association*. 2010. V. 16, N 2. P. 284–287.
10. Sultigova Z., Inarkieva Z., Kharaev A., Bazheva R., Parchieva M. Synthesis of aromatic polyethersulfones // *Key Engineering Materials*. 2020. 869 KEM. P. 15–20.
11. Sultigova Z., Inarkieva Z., Bazheva R., Kharaev A., Yalkhoroeva M. High performance aromatic polyethersulfones // *Key Engineering Materials*. 2020. 869 KEM. P. 21–27.
12. Borodulin A.S., Nelyub V., Shaov A.K, Kharaev A.M, Bazheva R.C, Borukaev T.A. Study of low-molecular weight polyether ketones in relation to high-density polyethylene // *International Journal of Pharmaceutical Research*. 2020. V. 12, N 3. P. 2323–2328.
13. Kharaev A.M., Bazheva R.C., Begieva M.B., Nelyub V.A., Borodulin A.S. Polyethersulfones with Improved Thermophysical Properties // *Polymer Science – Series D*. 2019. V. 12, N 1. P. 24–28.
14. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Bazheva R.C., Kharaev A.M., Beshtoev B.Z. Receipt and investigation of performance characteristics of super constructions polyesters // *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*. 2018. V. 9, N 13. P. 1117–1127.
15. Патент РФ № 2394848 С1. Способ получения ароматических полиэфиров / С.С. Ловков, В.П. Чеботарев. Опубликовано 20.07.2010 г.
16. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Чеботарев В.П., Ловков С.С., Сазиков В.И. Регулирование свойств полисульфонов за счет модификации // *Пластические массы*. 2010. № 12. С. 23–27.
17. Дорошенко Ю.Е., Ловков С.С., Чеботарев В.П. Исследование синтеза и свойств полиариленэфирсульфидсульфонов // *Пластические массы*. 2011. № 1. С. 35–39.
18. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Ловков С.С., Урман Я.Г., Чеботарев В.П. Синтез и свойства сополимеров поли(ариленэфирсульфон-стат-ариленсульфидсульфон) // *Пластические массы*. 2009. № 6. С. 18–23.