

К вопросу синтеза ароматических сополиэфирсульфонкетонов To the question of the synthesis of aromatic copolyether sulfone ketones

А.А. БЕЕВ, С.Ю. ХАШИРОВА, Д.А. БЕЕВА, М.У. ШОКУМОВА

A.A. BEEV, S.YU. KHASHIROVA, D.A. BEEVA, M.U. SHOKUMOVA

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

d.beeva@mail.ru

Исследованы реакции синтеза новых ароматических сополиэфирсульфонкетонов во взаимосвязи химического строения активированных дигалогенаренов и диолов более простым, экономичным способом. Изучены физико-механические и термические свойства полученных соединений.

Ключевые слова: 4,4'-диоксидифенил, 4,4'-диоксифталофенон, сополиконденсация, сополиэфирсульфонкетон, 4,4'-дихлордифенилсульфон, 4,4'-дифторбензофенон.

Synthesis reactions and physico-mechanical, thermal properties of new aromatic copolyethersulfone ketones were studied in relation to the chemical structure of activated dihaloarenes and diols in a simpler, more economical way. It is shown that by controlling the ratio of monomers and the order of their introduction into the copolycondensation reaction, it is possible to obtain aromatic copolyethersulfone ketones with increased temperature and physicomachanical characteristics.

Keywords: copolycondensation, 4,4'-dioxydiphenyl, 4,4'-dioxiphthalophenone, copolyethersulfoneketone, 4,4'-dichlorodiphenylsulfone,

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-10-13

Введение

Развитие современных наукоемких технологий многих отраслей, таких как электронная, космическая, автомобильная, авиационная, электротехническая и другие, требуют применения новых полимерных соединений, обладающих высокими эксплуатационными показателями. Это, в свою очередь, способствует росту числа исследований в области создания новых органических полимеров и композиционных материалов более экономичными и простыми методами. Поэтому повышенное внимание уделяется также усовершенствованию способов получения высокомолекулярных соединений. К важным инженерным пластикам относятся, наряду с другими, материалы на основе ароматических сополиэфирсульфонкетонов (АСПЭСК). Регулирование порядка чередования мономеров и элементарных звеньев в таких сополимерах дает возможность сочетать полезные свойства разных классов полиэфиров: полисульфонов, полиамидов, полиимидов, полифениленсульфонов, полиэфирэфиркетонов и других. Поэтому вопросы изучения процессов синтеза новых АСПЭСК с повышенными эксплуатационными параметрами с одновременным упрощением технологии их получения являются важными и оправданными в экономическом плане.

В работах [1–3] синтезированы ароматические сополиэфиры и полиэфирсульфонкетоны на основе дифенилолпропана, фенолфталеина, фенолфлуорена, и описаны способы их получения. Процессы синтеза этих полиэфиров являются многостадийными и длительными. Сначала получают олигосулфонкетоны в среде высококипящих растворителей, например, диметилсульфоксида, в течение 7–10 часов. Затем олигосулфонкетоны выделяют из раствора, очищают и сушат в течение 48 часов.

Далее полученные олигомеры вводят в реакции с дигалогенаренами для получения сополимеров. Реакцию синтеза сополимеров проводят в диметилсульфоксиде при 170–180°C в течение 8–10 часов, реакционный раствор разбавляют трехкратным объемом растворителя, используемого при синтезе, и осаждают. Затем сополимер очищают, сушат в течение 48 часов. Проведены работы [4–11] по синтезу новых ароматических сополиэфирсульфонкетонов по упрощенной и более информативной методике.

Экспериментальная часть

В настоящей работе впервые при синтезе поликонденсационных полимеров, проводимом в растворе с азеотропной отгонкой побочных продуктов реакции, применена усовершенствованная установка, позволяющая объективно и корректно следить за протеканием реакции сополиконденсации.

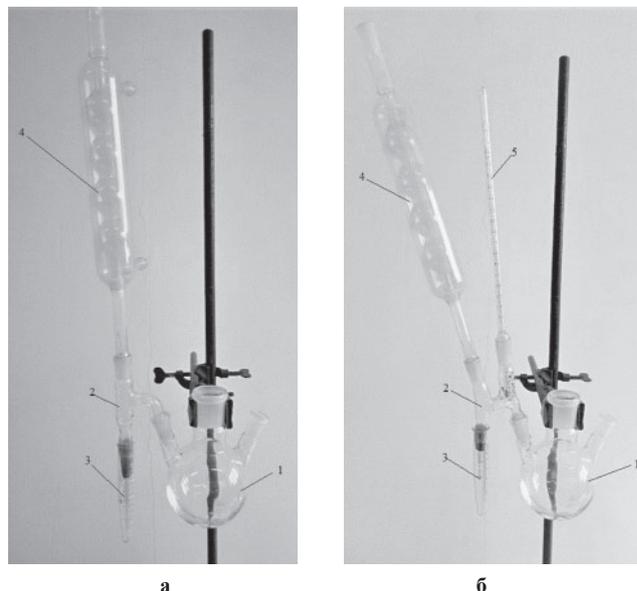


Рис. 1. Установки по получению полимеров в растворах методом высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации: а – обычная, б – усовершенствованная. 1 – реакционная колба; 2 а – обычная ловушка Дина-Старка; 2 б – усовершенствованная ловушка Дина-Старка; 3 – приемник отгоняемой жидкости; 4 – обратный холодильник; 5 – термометр для контроля температуры отгоняемых паров жидкости.

Традиционный способ проведения высокотемпературной неравновесной азеотропной поликонденсации не совсем удобен для определения степени завершенности реакции, например, в тех случаях, когда не стоит задача получить слишком высокомолекулярные

Таблица 1. Некоторые свойства синтезированных АСПЭСК.

Опыт №	Мольное соотношение мономеров ДОФ:ДОДФ/ДХДФС:ДФБФ	ТГА, температуры потерь массы в воздухе, °С			$T_{\text{стек}}$, °С	$P_{\text{прив}}$, дл/г	σ_p , МПа	\bar{A} с надрезом, кДж/м ²
		2%	5%	10%				
1	0,1:0,9/0,1:0,9	541	549	567	201	0,97	83,2	17,0
2	0,2:0,8/0,2:0,8	532	539	553	213	0,92	84,5	23,0
3	0,3:0,7/0,3:0,7	525	531	544	222	0,86	86,1	28,0
4	0,5:0,5/0,5:0,5	519	525	534	233	0,80	89,3	32,0
5	0,7:0,3/0,7:0,3	512	519	522	245	0,74	93,8	37,0
6	0,9:0,1/0,9:0,1	505	513	518	252	0,65	98,0	40,0
7	0,1:0,9/0,1:0,9	474	487	496	183	0,51	81,1	12,0

полимеры. Большинство промышленно получаемых поликонденсационных полимеров перерабатывают методом экструдирования, а полимеры с высокой вязкостью, что свойственно полимерам с высокой молекулярной массой (полиэфирэфиркетоны, полисульфоны, полифенилсульфоны, полиэфиркетоны, и многие другие), из-за низкого показателя текучести расплава трудно переработать этим методом. В этом аспекте предлагается новая усовершенствованная, более информативная методика проведения высокотемпературных поликонденсационных реакций в растворе. На рис. 1б показана установка по синтезу поликонденсационных полимеров в растворах с использованием усовершенствованной ловушки Дина-Старка.

Отличие усовершенствованной установки от обычной заключается в том, что в переходное устройство аппарата Дина-Старка, установлено дополнительное колено, куда вставляется термометр (рис. 1б-2).

Использование усовершенствованной установки позволяет корректно отслеживать температуру отгоняющихся паров азеотропной смеси, а также некоторые другие физические параметры, например, показатель преломления; снимать ИК-спектры и др. При протекании реакции поликонденсации в определенном временном интервале эти показатели меняются. Наступление постоянства отслеживаемых физических параметров отгоняемых паров азеотропной смеси можно считать временем завершения реакции. При этом способ позволяет останавливать реакцию поликонденсации, не доводя до того момента, когда получается гипервязкий высокомолекулярный полимер.

Пример синтеза ароматического сополиэфирсульфонкетона

Синтез сополиэфирсульфонкетона из 4,4'-диоксифталофенона (ДОФ), 4,4'-диоксидифенила (ДОДФ), 4,4'-дихлордифенилсульфона ДХДФС и 4,4'-дифторбензофенона (ДФБФ) при мольных соотношениях: ДОФ:ДОДФ = 0,1:0,9; ДХДФС:ДФБФ = 0,1:0,9.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, усовершенствованной ловушкой Дина-Старка (позволяет следить за температурой отгоняемых паров) и приспособлением для ввода газообразного азота, загружают: 4,775 г (0,015 моль, 10%) ДОФ; 25,14 г (0,135 моль, 90%) ДОДФ; 4,308 г (0,015 моль, 10%) ДХДФС; 27 г (0,195 моль) карбоната калия; 400 мл N,N-диметилацетамида; затем включают подачу газообразного азота. Температуру повы-

шают до 170°C (в бане), отгоняя воду в виде азеотропной смеси с ДМАА. После полной отгонки воды температура отгоняющихся паров принимает постоянное значение. Выдерживают 30 минут и опускают температуру до 90°C. При постоянной подаче азота добавляют в колбу 29,458 г (0,135 моль, 90%) ДФБФ. Снова повышают температуру до 170°C (в бане) и выдерживают в течение трех часов. Смесь в горячем состоянии разбавляют отогнанным в ходе реакции ДМАА и осаждают полимер, прикапывая к подкисленной воде при интенсивном перемешивании. Осадок сополиэфирсульфонкетона отфильтровывают, промывают водой от ионов N,N-диметилацетамида и сушат при 90°C 2 часа, далее при 150°C 3 часа под вакуумом. Характеристики АСПЭСК приведены в таблице 1.

Приведенные вязкости определены для 0,5%-ных растворов АСПЭСК в ДМАА или дихлоруксусной кислоте. Прочность при разрыве (σ_p) определена на лопатках тип 5 по ГОСТ 11262-2017, отлитых на литейной машине, при скорости растяжения 10–20 мм/мин. Ударная вязкость с надрезом \bar{A} определена на образцах с размерами 4×6×10 мм на приборе «Динстат» по ОСТ 1-90382-88.

Температуры стеклования ($t_{\text{стекл.}}$) определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (PerkinElmer) при скорости нагрева 10°C/минуту. Термогравиметрический анализ (ТГА) проведен на воздухе на дериватографе PerkinElmer при скорости подъема температуры 5 град/ минуту.

Обсуждение результатов

Ароматические сополиэфирсульфонкетоны получены в работе из четырех исходных веществ. В качестве нуклеофильных реагентов использованы 4,4'-диоксифталофенол и 4,4'-диоксидифенил, а электрофильными выступали соединения 4,4'-дихлордифенилсульфон и 4,4'-дифторбензофенол.

Реакции сополиконденсации проведены непрерывным методом при поэтапной загрузке дигалоидпроизводных, разбавлении реакционной смеси, отогнанной в ходе синтеза азеотропной смеси растворителя и воды. Для сравнения результатов проведены синтезы с одновременной загрузкой исходных реагентов.

По реакциям высокотемпературной сополиконденсации получены новые АСПЭСК [4], строение показано на схеме 1.

Возможно, что также получается определенная доля сополимеров статистического строения (схема 2).

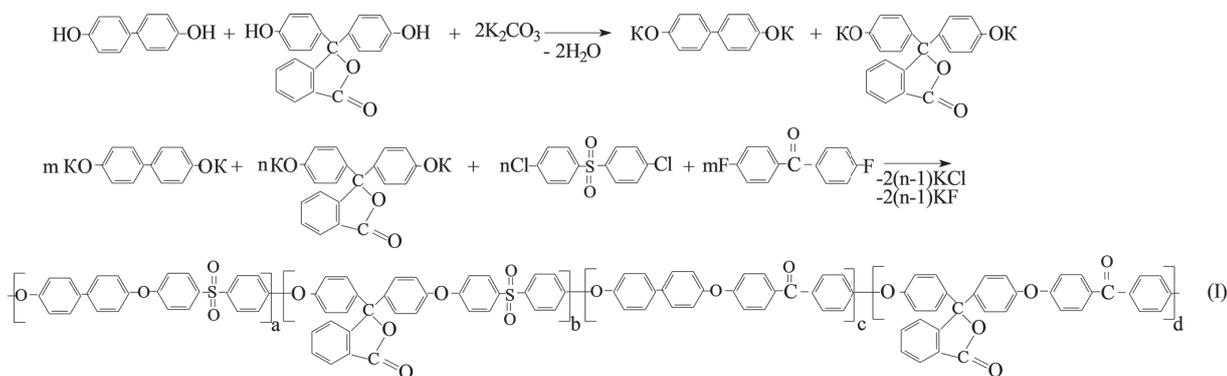


Схема 1.

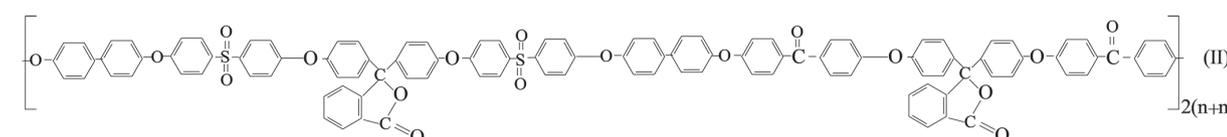


Схема 2.

Определение влияния порядка введения реагентов при получении АСПЭСК на приведенную вязкость выявило, что более высокие результаты получаются, если сначала провести реакцию между нуклеофильными реагентами и менее активным электрофильным (ДХДФС), затем ввести более активный электрофильный реагент (ДФБФ). В таблице 1 приведены свойства синтезированных ароматических сополиэфирсульфонатов. Для сравнения проведен идентичный опыт №1 синтез сополиэфирсульфоната, но с одновременной загрузкой всех мономеров (табл. 1, опыт №7). Как видно, при поэтапном введении мономеров получаются более высокие результаты по исследованным свойствам.

Использованный в работе новый прием – разбавление реакционной смеси отогнанной в ходе получения АСПЭСК смесью растворителя и воды – упрощает стадию выделения сополимера, экономит органический растворитель, удешевляет стоимость конечного продукта и улучшает очистку АСПЭСК от примесей ионного характера. И самое главное, дает возможность более точно следить за степенью завершенности реакции поликонденсации.

Рис. 2 демонстрирует зависимости приведенных вязкостей (1) и температур стеклования (2) АСПЭСК от мольного содержания ДОДФ и ДФБФ. По рис. 2 легко заметить, что увеличение содержания нуклеофильного ДОДФ и электрофильного ДФБФ в сополимерах сопровождается повышением вязкости и снижением температуры стеклования АСПЭСК. Последнее можно объяснить повышением сегментальной подвижности сополиэфирсульфонатов с увеличением мольной доли этих реагентов.

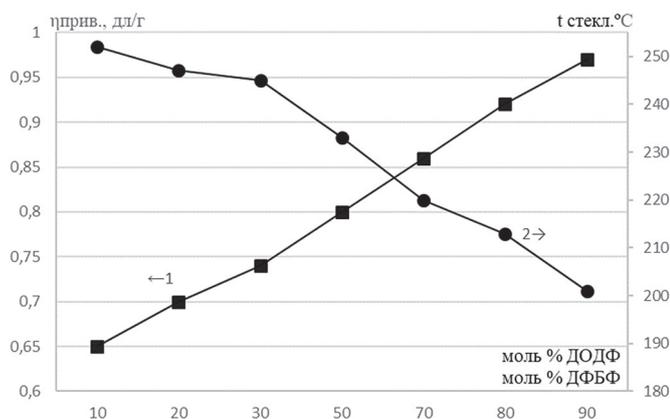


Рис. 2. Зависимость приведенных вязкостей (1) и температур стеклования АСПЭСК (2) от мольного содержания ДОДФ и ДФБФ.

Повышение содержания нуклеофильного реагента ДОДФ и электрофильного ДФБФ в ароматических сополиэфирсульфонатах способствует увеличению их термоокислительной

устойчивости при одновременном понижении прочности при разрыве (рис. 3).

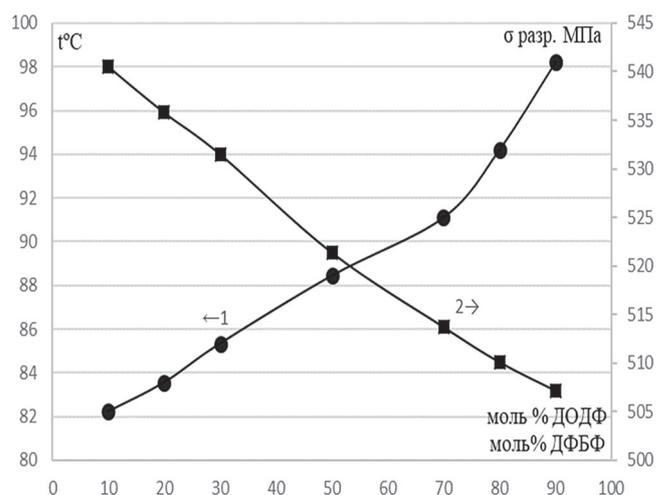


Рис. 3. Зависимость температур 2%-ной потери массы (1) и прочности при разрыве (2) АСПЭСК от мольного содержания ДОДФ и ДФБФ.

Можно предположить следующий, наиболее вероятный, согласующийся с общепринятыми представлениями механизм реакции образования АСПЭСК. Нуклеофильное замещение атомов галогенов диолами в 4,4'-дифторбензофеноне и 4,4'-дихлордифенилсульфоне протекает через стадию образования комплексов Мейзенгеймера, при которой имеет место стабилизация отрицательного заряда ароматического ядра электронами электроноакцепторной группы (схема 3).

Синтезированные в работе сополиэфирэфиркетоны представляют интерес для получения изделий специального назначения методами аддитивных технологий. Проводить процессы сополиконденсации можно как поэтапно, так и при одновременной загрузке 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.

Литература

1. Percus V., Nava H. Synthesis of aromatic polyethers by Scholl reaction. I. Poly (1,1'-dinaphthyl ether phenyl sulfones) and Poly (1,1'-dinaphthyl ether phenyl ketones). Y. of polymer science: 1988, Part A: polymer chemistry v. 26, p. 783–805.

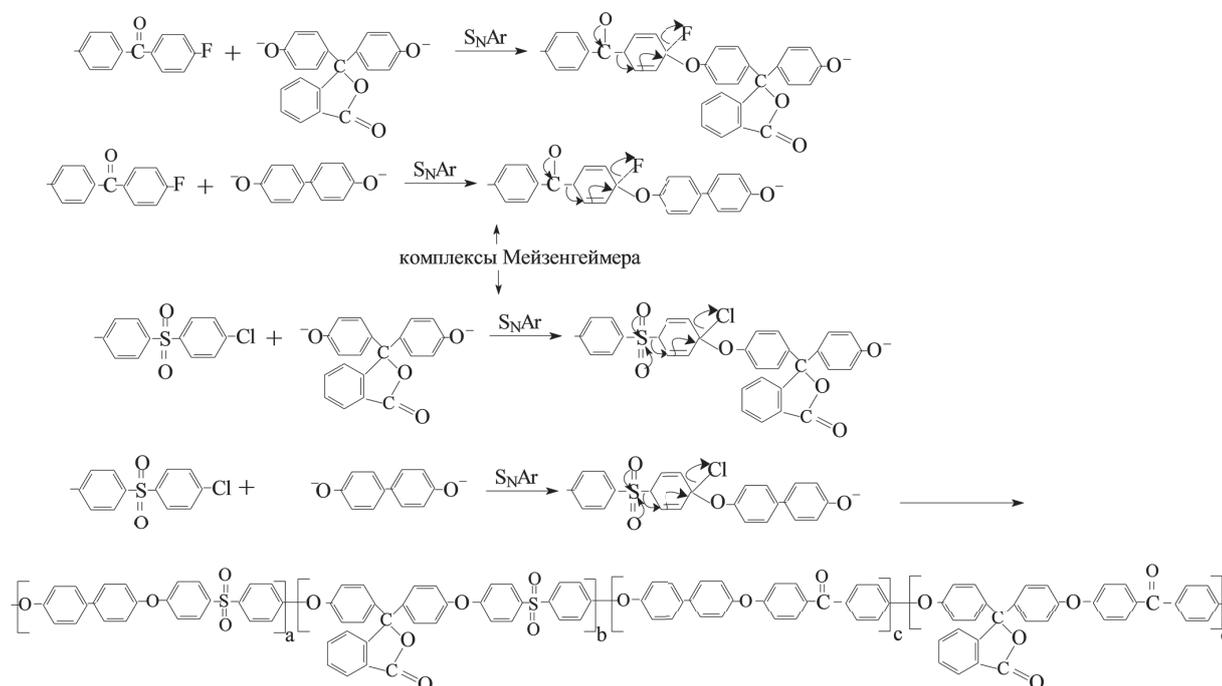


Схема 3.

2. Патент № 2436762 Российская Федерация. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хасбулатова З.С., Асуева Л.А., Насурова М.А., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Оpubл. 20.12.2011. Бюл. №35.
3. Патент № 2556229 Российская Федерация. Ароматические полиэфирсульфонкетоны / Хараев А.М., Шаов А.Х., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б. Оpubл. 10.07.2015. Бюл. №19.
4. Патент № 2691394 Российская Федерация. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Микитаев А.К. Оpubл. 13.06.2019. Бюл. №17.
5. Beev A.A., Khashirova S.Y., Beeva D.A., Musaev Yu. I. Aromatic Copolyether Ether Ketones Derived from Hydroquinone. // Fibre Chemistry. March 2018. Volume 49, h – Issue 6. P. 411–413. <https://doi.org/10.1007/s10692-018-9910-6>.
6. Патент № 2688142 Российская Федерация. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Микитаев А.К. Оpubл. 20.05.2019. Бюл. №14.
7. Патент № 2698719 Российская Федерация. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Оpubл. 29.08.2019. Бюл. №25.
8. Beev A.A., Khashirova S.Y., 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. 816 KEM, 2019. P. 9–13.
9. Патент № 2698714 Российская Федерация. Ароматические хлорсодержащие сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Оpubл. 29.08.2019. Бюл. №25.
10. Патент № 2710365 Российская Федерация. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны повышенной огнестойкости / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А., Шокумова М.У. Оpubл. 26.12.2019. Бюл. №36.
11. 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. Vol. 899. P. 532–539.