

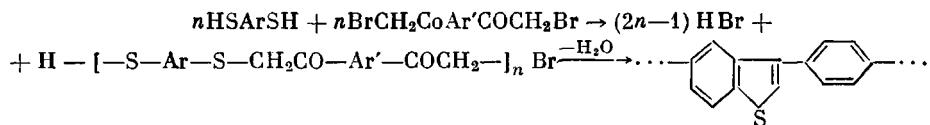
УДК 541.64:678.684

**ПОЛИКЕТОСУЛЬФИДЫ — НОВЫЙ ТИП ГЕТЕРОЦЕПНЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

*B. V. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева,
Л. М. Гильман*

В настоящее время синтезировано большое число термостойких полимеров, содержащих гетероциклы в основной цепи [1, 2]. Из них наибольшее внимание исследователей привлекают полимеры с гетероциклами, конденсированными с бензольным ядром — полибензимидазолы [3], полибензотиазолы [4], полихинооксаны [5], полипиромеллитимиды [6] и т. п.

Нам представлялось интересным синтезировать полимеры с бензотиофеновыми циклами в цепи. Для синтеза таких полимеров было решено использовать известную реакцию α -галоидметилкетонов с тиофенолами [7, 8], приводящую в случае ди- α -галоидметилкетонов и дитиофенолов к образованию поликетосульфидов, которые затем посредством дегидроциклизации могут быть превращены в полимеры с бензотиофеновыми циклами в цепи [8]:



В данной статье изложены результаты изучения первой стадии этой реакции, приводящей к образованию поликетосульфидов.

Закономерности синтеза поликетосульфидов изучались на примере взаимодействия 4,4'-дигалоидметилдифенилоксида (ДБДО) с 4,4'-димеркаптодифенилом (ДМДФ).

Прежде чем приступить к синтезу поликетосульфидов, мы получили и исследовали модельное соединение 4,4'-дитиодифенацилдифенил (дикетосульфид) из ДМДФ и бромацетофенона. При синтезе 4,4'-дитиодифенацилдифенила в условиях, описанных в литературе для получения арилкетосульфидов [7, 8], наряду с дикетосульфидом образуется нерастворимое высокоплавкое вещество, являющееся, по-видимому, продуктом окисления исходного ДМДФ, элементарный состав которого близок к элементарному составу ДМДФ. Образование такого продукта наблюдается также при кристаллизации ДМДФ из этанола или при его нагревании в пиридине, диметилацетамиде (ДМАЦ) и диметилформамиде (ДМФА) даже в инертной атмосфере.

Исключить окисление ДМДФ в ходе синтеза 4,4'-дитиодифенацилдифенила нам удалось проведением реакции в растворе в ДМАЦ при комнатной температуре или при осторожном нагревании до 50°. Выход 4,4'-дитиодифенацилдифенила в таких условиях составлял 85—95 % от теоретич.

Синтез поликетосульфидов проводили в аналогичных условиях (комнатная температура, аprotонный растворитель), исключающих возможность окисления ДМДФ.

Синтез поликетосульфидов на основе ДБДО и ДМДФ

Опыт, №	Растворитель для прове-дения поликонденсации	Поликонденсация * при 20°			Поликонденсация при 100°		
		выход, от теоретич.	приведенная вязкость 0,5%-ного раствора **, η_{sp}/η_0	т. размлч. (в капил-ляре), °C	время прогрева, часы	без выделения полимера из раствора	с выделением полимера из раствора
1	ДМФА	90	0,13	165—170			
2	ДМФА	—	0,13	165—170	5,0	0,20	178—180
3	ДМАЦ	84	0,20	175—180			
4	ДМАЦ	—	0,20	175—180	5,0	0,43	210—225
5	ГМФА	97	0,27***	180—190			
6	ГМФА	—	0,27	180—190	5,0	0,87	280—285
7	ГМФА	—	0,27	180—190	8,0	—	—
8****	ГМФА	—	0,39	205—210	5,5	—	1,6
9****	ГМФА	—	0,35*****	200—220	7,5	—	1,4
						1,2	280—290

* Продолжительность реакции 3 часа.

** Приведенную вязкость измерали в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1 по весу) при 25°.

*** Дальнейшее увеличение продолжительности реакции при комнатной температуре не приводит к увеличению приведенной вязкости поликетосульфида.

**** В опытах 8 и 9 использовали ДМДФ, очищенный воздушной вакууме при 5—10⁻³ мм. и 160—170°, с т. пл. 179—180; в остальных опытах использовали ДМДФ, очищенный перекристаллизацией из спирта, с т. пл. 176—178°.

***** Молекулярный вес этого поликетосульфида, найденный по методу Арчибалда на ультрацентрифуге системы МОМ (Венгрия), составляет 6900.

В таблице (опыты 1, 3 и 5) приведены данные о влиянии природы растворителя на выход и молекулярный вес поликетосульфида. Как видно, при проведении поликонденсации ДМДФ и ДБДО при 20° в течение 3 час. выход полимера во всех случаях был высоким и составлял 84—97% от теоретич. Однако поликетосульфиды с наибольшим молекулярным весом образуются при использовании в качестве растворителя гексаметилфосфамида (ГМФА). Это, по-видимому, объясняется тем, что при синтезе поликетосульфида в ГМФА поликонденсация протекает в растворе, так как ГМФА хорошо растворяет образующийся поликетосульфид. В ДМФА и ДМАЦ поликетосульфиды растворяются значительно хуже (только при нагревании); в условиях синтеза полимер выпадает из раствора в этих растворителях, чем и вызвано более быстрое прекращение роста его молекулярного веса.

Кроме того, известно [10—12], что ГМФА, по сравнению с ДМФА и ДМАЦ, является более сильным акцептором бромистого водорода, выделяющегося в качестве низкомолекулярного продукта реакции, что, возможно, также способствует протеканию поликонденсации.

Увеличение продолжительности реакции при комнатной температуре в ГМФА не приводит к увеличению молекулярного веса поликетосульфида. Росту молекулярного веса поликетосульфида способствует повышение температуры реакции, после того как основная масса исходных веществ уже вступила в поликонденсацию.

Как видно из таблицы (опыты 2, 4 и 6), постепенный подъем температуры в ходе поликонденсации от комнатной до 100° с последующим нагреванием реакционной смеси при этой температуре приводит к увеличению приведенной вязкости раствора поликетосульфида.

Однако присутствие в реакционной среде бромистого водорода, связанного растворителем, с одной стороны, и незначительных количеств исходных веществ, не успевших вступить в реакцию при комнатной температуре, с другой стороны, при нагревании может способствовать протеканию деструктивных процессов, приводящих к уменьшению молекулярного веса

поликетосульфида. Кроме того, известно, что сам ГМФА может гидролизоваться под влиянием сильных кислот [12].

Чтобы исключить нежелательное влияние указанных выше факторов, синтез поликетосульфида в дальнейшем осуществляли в две стадии: I стадия — синтез поликетосульфида при комнатной температуре в ГМФА, включая выделение, промывку от исходных веществ и высушивание полимера; II стадия — повторное растворение полученного на I стадии поликетосульфида в ГМФА и прогрев этого раствора в токе инертного газа при 100° в течение нескольких часов.

Как видно из таблицы (опыты 7—9), такой двустадийный синтез действительно позволяет получить поликетосульфиды с более высоким моле-

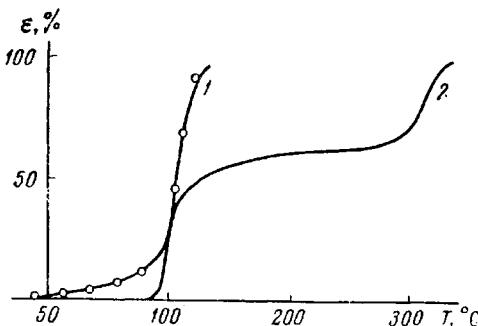


Рис. 1. Термомеханические кривые поликетосульфидов:
1 — после I стадии синтеза; 2 — после II стадии синтеза

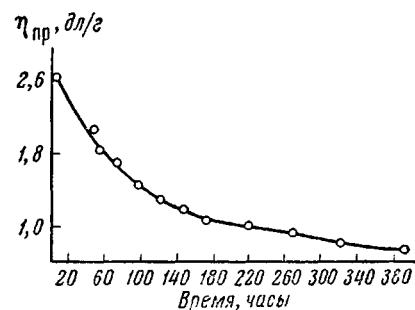


Рис. 2. Изменение вязкости поликетосульфидов в растворе в смеси тетрахлорэтана с фенолом в зависимости от времени при комнатной температуре

кулярным весом. Так, если после прогрева низкомолекулярного поликетосульфида (без выделения его из реакционной среды) в растворе в ГМФА приведенная вязкость его раствора в смеси тетрахлорэтана с фенолом возрасла с 0,27 до 0,87 дЛ/г, то в результате прогрева того же поликетосульфида в растворе в ГМФА после выделения его из реакционной среды приведенная вязкость возросла с 0,27 до 1,6 дЛ/г.

Прогрев полимера в виде порошка без растворителя в инертной атмосфере при 100° также приводит к увеличению его молекулярного веса, но в меньшей степени. При нагревании поликетосульфида с вязкостью 0,30 дЛ/г при 100° в аргоне в течение 5, 13 и 27 час. его приведенная вязкость возрастает до 0,54, 0,71 и 0,74 дЛ/г соответственно.

Поскольку выход полимера при проведении синтеза при комнатной температуре составлял уже через 3 часа 84—90% от теоретич. и выше, можно полагать, что дальнейший рост молекулярного веса поликетосульфида, наблюдавшийся нами при повышении температуры синтеза, происходит, в основном, в результате взаимодействия концевых групп уже образовавшихся макромолекул.

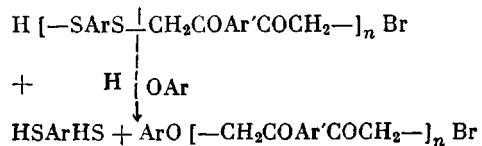
Полученные нами данные свидетельствуют о том, что активность концевых групп полимера сохраняется и после выделения его из реакционной среды и промывки от исходных веществ (I стадия синтеза), что подтверждается увеличением молекулярного веса полимера при прогреве его как в растворе в ГМФА, так и в виде порошка. После длительного хранения (6 месяцев) в ампулах под аргоном вязкость поликетосульфида, полученного на I стадии, не меняется, а при прогреве в растворе в ГМФА его молекулярный вес возрастает.

Поликетосульфиды растворяются при комнатной температуре в ГМФА и смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1 по весу), при нагревании — в тетрахлорэтане, ДМАЦ, ДМФА. Низкомолекулярные поликетосульфиды имеют температуру размягчения в капилляре 180—220°; после прогрева поли-

мера в ГМФА их температура размягчения возрастает и составляет ~ 270 — 290° в капилляре в предварительно нагретом блоке.

На рис. 1 приведены термомеханические кривые поликетосульфида после I и II стадий синтеза: на термомеханической кривой полимера после II стадии синтеза появляется площадка, соответствующая высокоэластичному состоянию полимера.

Из раствора в смеси тетрахлорэтана с фенолом поликетосульфиды образуют прозрачные пленки. Однако в растворе в тетрахлорэтане с фенолом идет деструкция поликетосульфидов, очевидно, по механизму фенолиза:



На рис. 2 даны кривые изменения приведенной вязкости растворов поликетосульфидов в смеси тетрахлорэтана с фенолом в зависимости от продолжительности хранения растворов при комнатной температуре.

Поликетосульфиды устойчивы к действию кипящей воды и концентрированной щелочи при комнатной температуре. Однако при длительном нагревании в таких растворителях, как ДМФА, ДМАЦ, ГМФА или без растворителя при температуре выше 100° они теряют растворимость, и их температура размягчения в капилляре несколько возрастает. Поэтому при проведении поликонденсации в растворе в ГМФА при 100° продолжительность прогрева не превышала 5—8 час. (см. таблицу, опыты 6—9), причем при проведении синтеза в одну стадию полимер теряет растворимость раньше, чем при двустадийном методе синтеза. Происходящие при этом изменения в структуре полимера в настоящее время изучаются.

Экспериментальная часть

Используемые в работе ДМАЦ и ДМФА сушили над P_2O_5 и перегоняли в вакууме. Константы их соответствовали литературным данным. ГМФА был синтезирован нами по методике, описанной в литературе, из хлорокиси фосфора и диметиламина [13]; т. кип. $80/3$ мл, n_D^{25} 1,4575. По литературным данным т. кип. $99/6$ мл, n_D^{20} 1,4590 [12].

ДМДФ, ДБДО и бромацетофеноны были синтезированы по методикам, описанным в литературе [14—16], и имели температуры плавления, хорошо согласующиеся с литературными данными.

4,4'-Дитиодифенацилдифенил синтезировали следующим образом. К раствору 0,46 г ДМДФ в 5 мл ДМАЦ при комнатной температуре прибавляли 0,84 г бромацетофенона, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ~ 20 час. и затем при 50 — 60° в течение ~ 4 час. и выливали в смесь воды с метанолом. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этанола. Выход 4,4'-дитиодифенацилдифенила составлял 90% от теоретич., т. пл. 135—136°.

Найдено, %: C 73,86; H 4,85; S 14,45.
 $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 73,97; H 4,87; S 14,11.

Синтез поликетосульфида основан на ДМДФ и ДБДО. При комнатной температуре. К раствору 0,52 г ДБДО в 3,3 мл ГМФА (концентрация раствора 12,7%) прибавляли 0,27 г ДМДФ и перемешивали в токе аргона при комнатной температуре ~ 3 часа. Реакционную смесь выливали в воду, выпавший полимер отфильтровывали, промывали водой (до отрицательной реакции на ион Br^-), ацетоном и сушили в вакууме при 30 — 40° . Выход поликетосульфата — 97% от теоретич., т. размягч. в капилляре 180 — 190° . Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в смеси тетрахлорэтана с фенолом составляла 0,27 дL/g.

При 100° . При синтезе поликетосульфида в одну стадию (без выделения полимера из раствора) после трехчасового перемешивания при комнатной температуре реакционную смесь постепенно нагревали в токе аргона от 20 до 100° в течение 2 час., а затем при 100° — в течение ~ 5 час. Поликетосульфид выделяли как описано выше. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора поликетосульфида в смеси тетрахлорэтана с фенолом составляла 0,87 дL/g, т. размягч. в капилляре 280 — 285° .

В случае синтеза поликетосульфида в две стадии 0,5 г поликетосульфида с приведенной вязкостью 0,27 дл/г, полученного при комнатной температуре (I стадия), растворяли в 4,5 мл ГМФА (концентрация раствора ~10 вес.%), и раствор при перемешивании в токе аргона нагревали в течение 2 час. до 100°, а затем несколько часов при 100°, пока вязкость реакционной смеси не возрастила настолько, что дальнейшее перемешивание реакционной смеси становилось невозможным. Поликетосульфид выделяли из реакционной смеси как описано выше. Температура размягчения поликетосульфида в капилляре в предварительно нагретом блоке составляла 280—290°, приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в смеси тетрахлорэтана с фенолом — 1,6 дл/г.

$$\left[\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_2 \right]_n \quad \begin{array}{l} \text{Найдено, \%: С 69,96; Н 4,34; S 13,30.} \\ \text{Вычислено, \%: С 71,76; Н 4,30; S 13,68.} \end{array}$$

Выводы

1. Взаимодействием 4,4'-дибромдиацитилдифенилоксида с 4,4'-димеркаптодифенилом получен новый тип гетероцепных полимеров — поликетосульфиды.
2. Поликетосульфиды, синтезированные при 20° в аprotонных растворителях, сохраняют активные концевые группы, что при дальнейшем нагревании полимера приводит к росту молекулярного веса.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, Polymer Preprints, **6**, 15, 1965.
2. F. T. Wallenberger, Angew. Chem., **76**, 484, 1964.
3. B. B. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изынин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 2404.
4. I. M. Graven, T. M. Fischer, J. Polymer Sci., **B3**, 35, 1965.
5. I. K. Stille, J. R. Williamson, I. Arnold, J. Polymer Sci., **A3**, 1013, 1965.
6. S. D. Bruck, Polymer, **5**, 435, 1964; ibid, **6**, 49, 1965.
7. C. Finzi, Gas. Chim. Ital., **43**, II, 643, 1913.
8. I. E. Bamfield, W. Devis, N. W. Camble, S. Middleton, J. Chem. Soc., 1956, 4791.
9. O. Dann, M. Kokorudz, Chem. Ber., **91**, 172, 1958.
10. H. Machatzke, E. Siegel, Angew. Chem., **76**, 435, 1964.
11. D. Cook, Canad. J. Chem., **42**, 2721, 1964.
12. L. Robert, Chimie et Industrie, **97**, 337, 1967.
13. H. Planka, B. D. Owen, J. Appl. Chem., **5**, 525, 1955.
14. Th. Ziencke, A. Dahm, Ber., **45**, 3457, 1912.
15. D. T. Langone, H. Un. Howard, J. Polymer Sci., **A3**, 3117, 1965.
16. I. B. Rathner, E. E. Reid, J. Amer. Chem. Soc., **41**, 77, 1919.

POLYKETOSULPHIDES AS NOVEL TYPE OF HETEROCHAIN POLYMERS

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, A. S. Lebedeva, L. M. Gil'man

Summary

Novel class of heterochain polymers-polyketosulphides has been obtained by polycondensation of 4,4'-dibromodiacytildiphenyloxide and 4,4'-dimercaptodiphenyl and their behavior has been studied.