

УДК 541.64 : 547.569.2

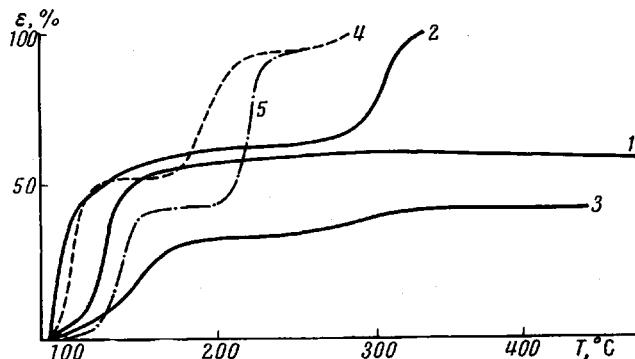
СВОЙСТВА ПОЛИКЕТОСУЛЬФИДОВ

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

Ранее нами был описан синтез нового типа гетероцепных полимеров — поликетосульфидов — и изучена их термостойкость [1, 2]. Данная статья посвящена дальнейшему изучению свойств этих полимеров.

В табл. 1 приведены некоторые свойства поликетосульфидов, синтезированных по ранее разработанному двухстадийному методу синтеза [1] на основе 4,4'-димеркаптодифенила, 4,4'-димеркаптодифенилоксида, 1,4-бис-(бромацетил)бензола и 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида.

Первую стадию синтеза проводили при комнатной температуре в гексаметилфосфортриамиде (ГМФА) в течение 2 час. в токе инертного газа;



Термомеханические кривые поликетосульфида на основе 4,4'-димеркаптодифенила и 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида после прогревания в растворе ГМФА при 100° в течение 5 час. (вторая стадия синтеза) (1, 2); 13 час. (3); до и после прогревания в растворе ГМФА (24 часа, 100°) поликетосульфида с закрытыми концевыми группами (4, 5). Кривые 1, 3—5 получены при подъеме температуры со скоростью 1,5 град/мин, кривая 2 — 2 град/мин

вторую стадию — при нагревании 9—10%-ного раствора поликетосульфида, полученного на первой стадии, в ГМФА в течение 5 час. в токе инертного газа при 100°. Выход поликетосульфида после второй стадии синтеза составлял 95—98% от теоретич.

Как и следовало ожидать, включение в цепь поликетосульфидов простой эфирной связи приводит к улучшению их растворимости и понижению температуры размягчения $T_{разм}$ (образцы 1 и 2, 1 и 3, 3 и 4, табл. 1).

Следует отметить, что определение $T_{разм}$ высокомолекулярных поликетосульфидов (после второй стадии синтеза) весьма затруднительно, поскольку при нагревании этих полимеров происходит их структурирование. Поэтому $T_{разм}$ полимеров в капилляре определяли в предварительно на-

Таблица 1

Свойства поликетосульфидов различного строения

Образец №	Исходные вещества	Растворимость **					
		диоктон	дигенол	$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{пр}}^{25^*}, \partial\alpha/\partial t$	в смеси тетрахлорэтан : фенол	в аprotонных растворителях
1	<chem>BrCH2COc1ccc(Br)cc1</chem>	HS— <chem>c1ccc(cc1)S</chem>	1	255—260	0,20 ***	ч. р.	ч. р.
2	<chem>BrCH2COc1ccc(Oc2ccc(C(=O)Br)cc2)cc1</chem>	HS— <chem>c1ccc(cc1)S</chem>	1	200—210	0,36	р	р
3	<chem>BrCH2COc1ccc(Oc2ccc(C(=O)Br)cc2)cc1</chem>	HS— <chem>c1ccc(cc1)S</chem>	2	290—295	1,20	р	р
4	<chem>BrCH2COc1ccc(Oc2ccc(C(=O)Br)cc2)cc1</chem>	HS— <chem>c1ccc(cc1)S</chem>	1	110—120	0,34	р	р
			2	340—345	0,71	р	р
				110—120	0,40	р	р
				280—290	1,11		р

* $\tau_{\text{пр}}^{0,5\%}$ -ного раствора полимера определяли в смеси тетрахлорэтан : фенол = 3 : 1 (по весу).

** Растворим., ч. р.—частично растворим., н.—нерасторим.
*** $\tau_{\text{пр}}$ измерена при 0,1%-ной концентрации раствора полимера в смеси тетрахлорэтана и фенола.

гретом блоке, т. е. в блоке, нагретом до температуры ~ на 5° ниже $T_{\text{разм}}$ соответствующего полимера.

При термомеханическом исследовании поликетосульфидов область течения полимера на термомеханической кривой удается обнаружить лишь при определенной скорости подъема температуры (рисунок, кривые 1 и 2), когда процессы структурирования не успевают еще развиться в значительной степени.

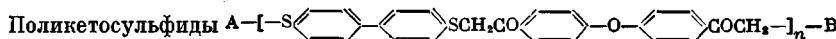
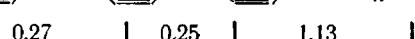
Структурирование поликетосульфидов наблюдается и при длительном нагревании их при сравнительно невысоких температурах. Так, при нагревании поликетосульфидов при 100° в виде порошка или в аprotонных растворителях, в том числе и ГМФА, наряду с ростом молекулярного веса наблюдается ухудшение растворимости полимера и, наконец, образование нерастворимого и неплавкого полимера*. Термомеханическая кривая нерастворимого поликетосульфида, полученного после 13-часового прогревания в ГМФА при 100°, приведена на рисунке (кривая 3).

В настоящее время характер реакций структурирования еще не выяснен. Спектры ПМР поликетосульфидов после длительного прогревания в ГМФА получить не удалось вследствие их плохой растворимости. Спектры ПМР поликетосульфида на основе 4,4'-димеркаптодифенил о-ксигидро-4,4'-бис-(бромацетил)-дифенилоксида после первой и второй стадии синтеза идентичны, а сравнение их со спектром ПМР дикето-

* Незначительное количество геля в полимере было обнаружено нами и при центрифугировании раствора высокомолекулярного полимера непосредственно после второй стадии синтеза.

Таблица 2

Поведение поликетосульфидов с закрытыми и открытыми концевыми группами при нагревании в ГМФА
(24 часа, 100°, аргон)

Свойства	До прогревания полимера	После прогревания полимера			
		с закрытыми концевыми группами: A = $-\text{CH}_2\text{CO}$  B = $-\text{S}$ 	с частично закрытыми концевыми группами: A = H, B = $-\text{S}$ 	с открытыми концевыми группами: A = $-\text{H}$, B = $-\text{Br}$	
					
Поликетосульфиды A-[—S—O]SCH₂CO—O]COCH₂—]_n—B					
$\eta_{\text{пп}}^{25}$, дл/г (в смеси тетрахлорэтана с фенолом)	0,24	0,27	0,25	1,13	—
$T_{\text{разм}}$ в предварительно нагретом блоке, °C	200—210	200—210	200—205	310—320	340—350
Растворимость в смеси тетрахлорэтана с фенолом	p	p	p	p	н. р
Поликетосульфиды A-[—S—O]SCH₂CO—O]COCH₂—]_n—B					
$\eta_{\text{пп}}^{25}$, дл/г	0,33	0,34	0,36	1,44	—
$T_{\text{разм}}$ в предварительно нагретом блоке, °C	110—115	110—115	110—115	290—300	330—340
Растворимость в смеси тетрахлорэтана с фенолом	p	p	p	p	н. р

сульфида (4,4'-бис-(тиофенил)диацетилдифенилоксида) подтверждает приписываемое поликетосульфидам строение и указывает на отсутствие каких-либо побочных реакций, протекающих в полимере в заметной степени в ходе второй стадии синтеза (прогревание в растворе ГМФА при 100° в течение 5—6 час. в аргоне).

Ранее нами сообщалось о большей термической устойчивости поликетосульфидов с закрытыми концевыми группами, термическая деструкция которых начинается на 80—100° выше по сравнению с поликетосульфидами того же самого молекулярного веса, но с открытыми концевыми группами [2]. В табл. 2 приведены данные по прогреванию поликетосульфидов с закрытыми и открытыми концевыми группами в растворе в ГМФА. Поликетосульфиды с закрытыми концевыми $-\text{SH}$ и $-\text{COCH}_2\text{Br}$ -группами не изменяются при нагревании их в растворе в ГМФА при 100° в течение 24 час., в то время как поликетосульфиды с открытыми концевыми группами в этих же условиях теряют свою растворимость. Термомеханические кривые поликетосульфида с закрытыми концевыми $-\text{SH}$ и $-\text{COCH}_2\text{Br}$ -группами до и после прогревания в растворе ГМФА приведены на рисунке (кривые 4, 5). Прогревание поликетосульфидов, имеющих только $-\text{SH}$ -концевые группы, также не приводит к заметному изменению свойств полимера. При прогревании же полимера с концевыми группами $-\text{COCH}_2\text{Br}$ в ГМФА наблюдается рост $\eta_{\text{пп}}$ и $T_{\text{разм}}$ полимера. При прогреве поликетосульфида с концевыми $-\text{COCH}_2\text{Br}$ -группами в виде порошка или в другом растворителе (например, в N-метилпирролидоне) свойства его заметно не изменяются. Такое влияние ГМФА, вероятно, можно объяснить наблюдаемыми в этом растворителе побочными реакциями α -галоидметилкетонов [3].

Химическую стойкость поликетосульфидов изучали на поликетосульфиде на основе 4,4'-димеркаптодифенила и 4,4'-бис-(бромацетил)дифенилоксида. Изменение свойств контролировали по изменению веса, растворимости, вязкости и $T_{\text{разм}}$ полимера.

В табл. 3 приведены данные об устойчивости поликетосульфида (в виде порошка) к действию различных химических агентов как при комнатной температуре, так и при нагревании. Как видно, поликетосульфиды обладают хорошей химической стойкостью к действию минеральных и органических кислот (образцы 1 и 6, табл. 3), концентрированных растворов щелочей и водного раствора аммиака (образцы 2 и 3) при комнатной температуре в течение длительного времени, при нагревании — к воде и ряду растворителей.

Таблица 3

Химическая стойкость поликетосульфида *

[S-][1]c1ccc(cc1)-[2]c3ccc(cc3)-SCH2CO-[4]c5ccc(cc5)-O-[5]c6ccc(cc6)-COCH2]_nBr к различным агентам

Образец, №	Реагент	Время, часы	Температура, °C	Изменение веса, %	Свойства поликетосульфида после обработки		
					$T_{\text{разм}}$ в капилляре в предвари- тельно на- гретом бло- ке, °C	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	раствори- мость в сме- си тетра- хлорэтан : фенол
1	HCl, конц.	210	20	-2	290—320	1,56	р
2	NH ₄ OH, 22%-ный	210	20	0	290—320	1,26	р
3	KOH, 40%-ный	210	20	-3	290—320	1,52	р
4	H ₂ SO ₄ , конц.	210	20	+2	Не плавится	—	н.р
5	H ₂ O ₂ , 30%	210	20	-9	180—210	0,31	р
6	CH ₃ COOH, лед.	210	20	0	290—320	1,30	р
7	H ₂ O	5	100	0	290—330	1,60	р **
8	C ₆ H ₆	5	80	0	290—320	1,20	р **
9	CCl ₄	5	76	0	290—320	1,20	р **
10	Петролейный эфир	5	40—60	0	290—320	1,32	р
11	Пиридин	5	115	0	330—340	—	н.р
12	—	5	100	0	300—320	1,30	р **

* $\eta_{\text{пр}}$ исходного поликетосульфида — 1,34 дл/г, $T_{\text{разм}}$ — 290—320° (в предварительно нагретом блоке).

** Растворим при длительном стоянии при комнатной температуре или при нагревании.

Уменьшение растворимости поликетосульфида при нагревании в воде и органических растворителях, очевидно, связано с его структурированием при повышенной температуре (образцы 7, 8, 11 и 12).

Поликетосульфиды в порошке не стойки к действию окислителей: концентрированная серная кислота обугливает поликетосульфиды, а перекись водорода вызывает их сильную деструкцию, о чем свидетельствует значительное понижение вязкости и $T_{\text{разм}}$ полимера (образец 5).

Экспериментальная часть

1,4-Дибромдиацетилбензол, 4,4'-дибромдиацетилфенилоксид, 4,4'-димеркааподифенил и 4,4'-димеркааподифенилоксид были синтезированы по методикам [4—8] и имели температуры плавления, хорошо согласующиеся с литературными данными.

Синтез поликетосульфидов и дикетосульфида 4,4'-бис-(тиофенил)диацетилфенилоксида проводили по методикам [1, 2].

Концевые группы поликетосульфидов закрывали обработкой полимера либо бромацетофеноном, либо тиофенолом при комнатной температуре в растворе в ГМФА по методике [2].

Спектры ПМР получены на спектрометре R-12 фирмы «Perkin — Elmer». Химические сдвиги приведены в шкале δ, точность измерения химических сдвигов — 0,1 м.д. Спектры дикетосульфида были получены в тетрахлорэтилене, спектры поликетосульфида — в тетрахлорэтане. В спектрах ПМР дикетосульфида и поликетосульфидов найдены синглеты, отвечающие метиленовым протонам с δ 4,08 м.д. для дикетосульфида и 4,15 м.д. для поликетосульфида, и два мультиплета, относящиеся к протонам фенильных групп: мультиплет системы AA'BB', соответствующий протонам звена.

$\begin{array}{c} \text{---C---Ph---O---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$, имеет химические сдвиги с δ 7,05 и 7,99 м.д. для дикетосульфида и 6,85 и 7,89 м.д. для поликетосульфида, и мультиплет системы АА'ВВ'С, центрированный при δ 7,25 м.д., относящийся к протонам фрагмента —S—Ph в дикетосульфиде. Сигналы мультиплета, относящегося к фрагменту —S—Ph—O— в полимере, имеют химические сдвиги с δ 7,03 и 7,30 м.д.

Выводы

1. Двухстадийным методом синтеза в растворе в гексаметилфосфортриамиде (ГМФА) синтезированы поликетосульфиды на основе 4,4'-димеркарбодифенила, 4,4'-димеркарбодифенилоксида, 4,4'-бис-(бромоацетил)бензола и 4,4'-бис-(бромоацетил)дифенилоксида и изучены их свойства.

2. Показано, что поликетосульфиды в порошке устойчивы к действию минеральных и органических кислот, концентрированных водных растворов щелочей и аммиака при комнатной температуре.

3. При нагревании в виде порошка или раствора в ГМФА при 100° в течение длительного времени поликетосульфиды структурируются, причем свободные концевые —COCH₂Br-группы в полимере способствуют образованию нерастворимых продуктов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Л. М. Гильман, Высокомолек. соед., А10, 1389, 1968.
 2. С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Л. М. Гильман, В. В. Родз, И. В. Журавлева, Л. И. Комарова, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2239.
 3. H. Normant, Angew. Chem. Internat. Edit., 6, 1046, 1967.
 4. F. Kröcke, J. Vogt, Chem. Ber., 86, 1132, 1953.
 5. O. V. Schick, Ber., 69, 242, 1936.
 6. D. T. Langone, H. Un. Howard, J. Polymer Sci., A3, 3117, 1965.
 7. C. M. Suter, J. Amer. Chem. Soc., 53, 1112, 1931.
 8. C. M. Suter, P. H. Schurzfield, J. Amer. Chem. Soc., 58, 54, 1936.
-

PROPERTIES OF POLYKETOSULFIDES

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

Summary

Polyketosulfides based on 4,4'-dimercaptodiphenyl, 4,4'-dimercaptodiphenyl oxide, 4,4'-bis-(bromoacetyl)benzene and 4,4'-bis-(bromoacetyl)diphenyl oxide have been prepared by a two-stage synthesis in hexamethylphosphoric triamide solution. Their resistance to various chemical agents and behavior at elevated temperatures have been studied.
