

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 11

1975

УДК 541.64:542.953

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРИМЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ

*В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин,  
В. В. Коршак*

Поликонденсацией галогензамещенных ароматических соединений с безводным сульфидом натрия синтезированы растворимые и плавкие полиариленсульфиды. Показано, что нарушение степени упорядоченности полимерных цепей ведет к повышению растворимости полифениленсульфидов. Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, а также сравнительной оценкой физико-химических свойств установлено, что полифениленсульфиды на основе дигалогенбензолов имеют линейное строение. Предложен и обсужден ионный механизм поликонденсации галогенбензолов с сульфидом натрия.

В последнее время значительное внимание исследователи уделяют полимерам типа полифениленсульфидов и получению термо- и теплостойких материалов на их основе [1–5]. Однако такого рода работы преимущественно находят отражение в патентной литературе [1–4], а сведения об особенностях получения полифениленсульфидов весьма ограничены.

В этой связи представляло интерес несколько подробнее изучить процесс образования полиариленсульфидов различного строения и исследовать их свойства. Как известно, полиариленсульфиды были получены методом высокотемпературной поликонденсации полигалогенпроизводных ароматических соединений с безводным сульфидом натрия в растворе N-метилпирролидона-2 [1]. Полученные ранее по этому методу полимеры имели высокие температуры плавления и ограниченную растворимость при комнатной температуре в высококипящих полярных органических растворителях.

Для получения полиариленсульфидов с лучшей растворимостью нам казалось интересным использовать в качестве исходных дигалогенароматических соединений такие соединения, которые содержали бы заместители в ароматическом кольце или в результате поликонденсации которых возникали бы полимерные продукты с разветвленной структурой. Поэтому в качестве исходных соединений были выбраны 1,4-дibромдуорол и 1,3,5-три-(4-бромфенил)бензол. Кроме того, для сравнения нами были получены и исследованы свойства полиариленсульфидов на основе 1,4-дихлор- и 1,4-дibромбензолов.

В таблице приведены условия синтеза и некоторые свойства полученных продуктов. Как видно, при поликонденсации в растворе в N-метилпирролидоне-2 при 250° в течение 8 час. общий выход продуктов реакции зависит главным образом от строения исходных полигалогенных ароматических соединений и составляет 63–69%, за исключением общего выхода 90% (опыт 5), полученного для продукта на основе 1,3,5-три-(4-бромфенил)бензола, который, кроме того, в отличие от остальных продуктов, полностью растворимых при нагревании в N-метилпирролидоне-2, гексаметилфосфортиамиде, дифенилсульфиде и других аналогичных растворителях, растворялся в них только частично. Количество растворимой части определяли кипячением образцов в диметилформамиде (ДМФ) в течение одного часа.

**Условия получения, выход и некоторые свойства полимеров**

Опыт, №	Исходные мономеры	T, °C	Время реакции, часы	Выход, %			Мол. вес	Элементный анализ, %			
				общий	фракции, растворимой в ДМФ	* размягч., °C		C	H	S	галоген
1	1,4-Дихлорбензол	250	8	63	31	280	5 035	65,24	3,81	27,74	1,42
2	1,4-Дибромбензол	250	8	66	27	280	13 675	65,17	3,68	27,61	1,17
3	1,4-Дибромбензол + 1,3,5-три-(4-бромфенил)-бензол (20:1)	250	8	69	100	235	63,73	3,55	22,04	11,42	
4	1,4-Дибромдурол	250	8	63	100	260	12 500	72,41	7,70	13,34	1,28
5	1,3,5-Три-(4-бромфенил)бензол	275	8	90	18	580	58,9	3,71	10,66	9,95	

\* Соответствует точке пересечения касательных к ветвям темомеханической кривой.

На основании полученных данных было найдено, что полиариленсульфид на основе 1,4-дибромдурола (опыт 4) полностью растворим в ДМФ. Это можно объяснить тем, что такой полимер содержит в качестве боковых заместителей у ароматического кольца метильные группы, которые, по-видимому, уменьшают межмолекулярное взаимодействие полимерных цепей в противоположность полимеру на основе 1,4-дибромбензола, не имеющего заместителей у бензольного кольца. Аналогичное уменьшение межмолекулярного взаимодействия происходит, по-видимому, также при нарушении регулярности строения полимерной цепи введением в структуру полимера сравнительно небольшого количества участков разветвления. Так, для получения полностью растворимого в ДМФ полиариленсульфида на основе 1,4-дибромбензола достаточно введения в полимерную молекулу 1 моля разветвляющего агента — 1,3,5-три-(4-бромфенил)бензола — на 20 молей исходного 1,4-дибромбензола (опыт 3). Сильно разветвленный полимер, полученный на основе 1,3,5-три-(4-бромфенил)бензола, имел всего 18 % растворимых в ДМФ продуктов (опыт 5).

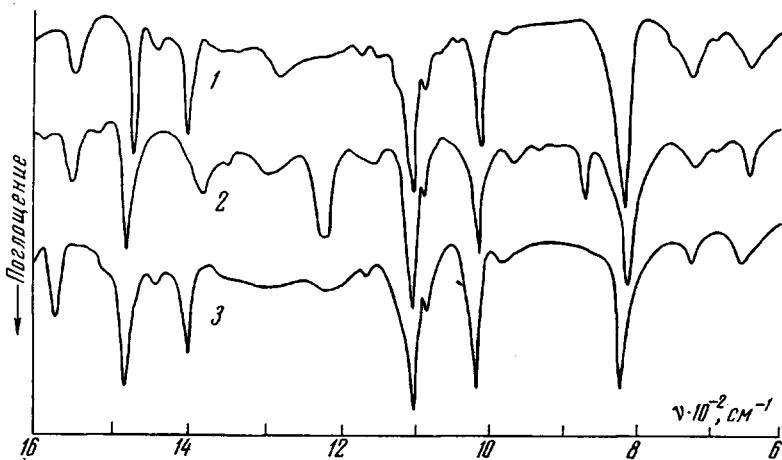
На примере образования полиариленсульфидов из 1,4-дихлор- и 1,4-дибромбензолов (опыты 1 и 2) было показано, что общий выход продуктов реакции, выход растворимой в ДМФ фракции и температур начала размягчения этих полимеров представляют собой близкие величины одного порядка.

Однако полиариленсульфид на основе 1,4-дибромбензола имел молекулярный вес 13 700 (рассчитано по содержанию брома в продукте) в отличие от молекулярного веса 5 000, рассчитанного по содержанию атомов хлора для полиариленсульфида на основе 1,4-дихлорбензола. Это, по-видимому, можно объяснить несколько большей реакционной способностью бромзамещенных ароматических соединений в процессе поликонденсации с сульфидом натрия.

В отличие от полифениленсульфидов на основе 1,4-дихлор- и 1,4-дибромбензолов (опыты 1 и 2), которые начинают размягчаться около 280°, разветвленный полифениленсульфид на основе смеси 1,4-дибромбензола и 1,3,5-три-(4-бромфенил)бензола (опыт 3), и полиметилзамещенный полифениленсульфид на основе дурола имеют несколько меньшую температуру размягчения — 235 и 260° соответственно. По данным рентгеноструктурного анализа, полифениленсульфиды на основе 1,4-дигалоидбензолов и дурола являются кристаллическими продуктами с высокой степенью упорядоченности в отличие от сополимера (опыт 3) и полимера на основе 1,3,5-три-(4-бромфенил)бензола, которые имеют значительно меньшую

степень кристалличности. Это обстоятельство, а также высокие температуры размягчения и ограниченная растворимость в органических растворителях дают основания предполагать, что полимеры на основе 1,4-дигалогенпроизводных соединений (опыты 1, 2, 4) имеют преимущественно линейное строение, которое способствует высокой плотности упаковки молекулярных цепей.

Для доказательства строения полимеров были сняты их ИК- и ЯМР-спектры. В ИК-спектрах всех синтезированных нами полифениленсульфидов наблюдались полосы поглощения в области  $680 \text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний связей фенил — сера, и в областях  $1570$  и  $1470 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к деформационным колебаниям этих же связей.



ИК-спектры линейного (1), разветвленного полифениленсульфидов (2) и полимера, полученного на основе 1,4-дихлорбензола и сульфида натрия (3)

В ИК-спектрах полиметилзамещенного полифениленсульфида имеются полосы поглощения в области  $2870$ — $3000$  и  $1465 \text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний метильных групп и атомов С и Н бензольных колец соответственно, а для сополимера на основе смеси 1,4-дигалогенбензола и 1,3,5-три-*(4*-галогенфенил)бензола (опыт 3) полосы поглощения в области  $820$  и  $880 \text{ см}^{-1}$ , характерные для 1,4-ди- и 1,3,5-тризамещенных бензольных колец соответственно.

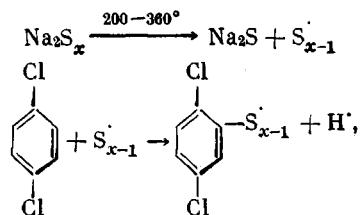
Для подтверждения предполагаемого строения полифениленсульфидов на основе 1,4-дигалогенбензолов нами проведено сравнение ИК-спектров разветвленного (на основе 1,4-дихлорбензола, серы и карбоната Na [4]) и линейного (на основе *n*-бромфенолата Na [3]) полифениленсульфидов с ИК-спектром полифениленсульфида, полученного нами из 1,4-дихлорбензола и сульфида натрия (рисунок).

Как видно, ИК-спектр полифениленсульфида на основе 1,4-дихлорбензола и безводного сульфида натрия аналогичен спектру линейного продукта поликонденсации *n*-бромтиофенолата натрия. Полоса неплоскостных деформационных колебаний 1,4-замещенного бензольного кольца в полифениленсульфидах соответствует области  $820 \text{ см}^{-1}$ , а полоса  $1400 \text{ см}^{-1}$  характерна для плоскостного расположения бензольных колец. Отличительной особенностью синтезированного нами полимера от разветвленного полифениленсульфида, полученного в [4], является отсутствие полосы  $860 \text{ см}^{-1}$ , характерной для 1,2,4-замещенных бензольных колец. Данные ИК-спектроскопии полифениленсульфида, полученного нами из 1,4-дихлорбензола и безводного сульфида натрия, хорошо согласуются со спектрами ЯМР, снятыми в растворе в ДМФ: в них не наблюдалось

сколько-нибудь заметное расщепление сигнала фенильных протонов, характерное для 1,2,4-трехзамещенных бензольных колец.

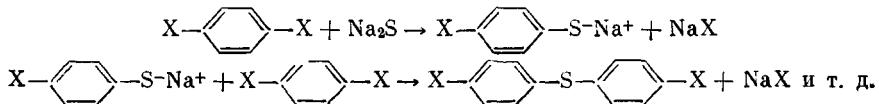
Таким образом, результаты ИК- и ЯМР-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, а также сравнительная оценка физико-химических свойств подтверждают, что полифениленсульфиды, полученные по реакции дигалогенбензолов с сульфидом натрия, имеют линейное строение. Образование линейного полифениленсульфида при поликонденсации дигалогенбензолов с сульфидом натрия (реакция 1) является отличительной особенностью этого процесса от поликонденсации дигалогенбензолов с серой и карбонатом натрия (реакция 2), в результате которого могут образовываться разветвленные полимеры.

Это может быть объяснено, по-видимому, двумя причинами. Как известно [5], в ходе реакции 2 в качестве промежуточного продукта образуется полисульфид натрия общей формулы  $\text{Na}_2\text{S}_x$ . Реакция дигалогенбензола с полисульфидом натрия может протекать как по ионному, так и по свободно-радикальному механизму, причем при повышенных температурах предпочтительным является свободно-радикальный механизм [5].

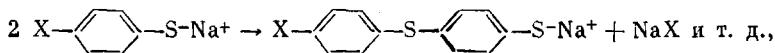


что и ведет к разветвлению цепи.

Во-вторых, если реакция (2) протекает в расплаве, то реакция (1) происходит в растворе полярного органического растворителя. Растворитель, по-видимому, оказывает существенное влияние на протекание поликонденсации. С одной стороны, он увеличивает подвижность исходных мономеров, что вызывает более избирательное замещение в бензольном кольце, с другой стороны, полярный растворитель, по-видимому, будет обуславливать диссоциацию моносульфида натрия, благоприятствуя тем самым протеканию реакции поликонденсации дигалогенбензола и сульфида натрия по ионному механизму. Таким образом, использование в реакции (1) моносульфида натрия и полярного органического растворителя делают предпочтительным ионный механизм реакции. В общем виде поликонденсацию сульфида натрия и дигалогенбензола можно представить следующей схемой:



или



где X — атом галогена.

Вероятно, на первой стадии поликонденсации дигалогенарилов с сульфидом натрия образуется 4-галогентиофенолят натрия, который затем реагирует с исходной молекулой дигалогенбензола, и при этом происходит образование *n*-замещенного дигалогенпроизводного дифенилсульфида. В свою очередь 4,4'-дигалогендифенилсульфид с сульфидом натрия образует тиофенолят натрия и т. д.

Обезвоживание сульфида натрия производили по методике [6]. Синтез 1,3,5-три-(4-бромфенил)бензола осуществляли аналогично методу [7]. 20 г (0,1 моля) *n*-бром-ацетофенона и 18 г (0,12 моля) ортомуравиного эфира растворяли в 50 мл хлороформа и при перемешивании пропускали через реакционную смесь сухой HCl в те-

чение 8 час. при 20°. Выпавший осадок перекристаллизовывали из хлороформа; выход 40%; т. пл. 263–264° (лит. т. пл. 262° [7]).

1,4-Дибромдурол получали по методике [8], однако добавление в реакционную смесь 1 моля хлористого алюминия на 1,5 моля дурола позволило нам отказаться от применения интенсивного солнечного освещения; т. пл. 198,5–199° (лит. т. пл. 199–200° [8]).

Синтез полифениленсульфидов проводили по методу, предложенному в работе [1]. Безводный сульфид натрия и галогенпроизводное загружали в автоклав, продутый азотом. В качестве растворителя использовали N-метилпирролидон-2. Реакционную смесь нагревали до 250–275° и выдерживали при этой температуре в течение 8 час. После охлаждения продукты реакции осаждали в спирт, выпавший осадок промывали водой, сушат и сушат при 60° в вакууме до постоянного веса.

ИК-спектры синтезированных полимеров снимали на спектрофотометре UR-20 в диапазоне 400–3600  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы полимеров готовили прессованием в таблетки с KBr.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
6 VI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. T. Edmonts, H. W. Hill, Пат. США 3354129, 1967; РЖХим., 1969, 7C406.
2. R. W. Lenz, C. E. Haudlowits, J. Polymer Sci., 43, 167, 1960.
3. R. W. Lenz, C. E. Haudlowits, W. K. Carrington, Пат. США 3274165, 1966; РЖХим., 1968, 3C229.
4. A. D. MacCallum, Пат. США 2 513 188, 1950; Chem. Abstrs, 1950, 8465a.
5. R. W. Lenz, W. K. Carrington, J. Polymer Sci., 41, 333, 1959.
6. Ю. Б. Корякин, Чистые химические реагенты, ГНТИ, 1947, стр. 385.
7. G. F. Woods, M. S. Dept, Chem. Abstrs, 60, 6197a, 1964.
8. O. Korczuuski, Ber., 35, 869, 1902.