

УДК 541.64:542.954

О ПОЛУЧЕНИИ ОЛИГОАРИЛЕНСУЛЬФИДОВ РЕАКЦИЕЙ ПЕРЕАРИЛИРОВАНИЯ

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

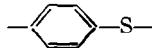
Разработан новый способ получения олиго- и полиариленсульфидов реакцией переарилирования дифенилсульфида (ДФС) в присутствии хлористого алюминия, взятого в качестве катализатора. Полученные олигоариленсульфиды размягчаются при 110–120° и растворимы в обычных органических растворителях. Методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементным анализом, а также полимераналогичными превращениями с последующим анализом продуктов термораспада полимераналогов установлено, что олигомерные продукты переарилирования ДФС имеют строение внутримолекулярных циклических сульфидов, в которых преобладают тиантреновые фрагменты. При окислении таких олигомеров получены олигоариленсульфоны циклопензного строения, имеющие более высокую тепло- и термостойкость.

В последние годы все более широкое практическое применение находят простые ароматические политиоэфиры — полиариленсульфиды (ПАС) [1–3]. Однако известные способы получения таких полимеров имеют ряд существенных недостатков, обусловленных, например, дефицитностью исходного сырья, проведением процесса под давлением и использованием дорогостоящих растворителей. Кроме того, полученные полимеры имеют высокие температуры размягчения и плохую растворимость в обычных органических растворителях, что затрудняет их переработку в изделия.

Нами разработан новый способ получения ПАС путем высокотемпературного нагревания (200–250°) дифенилсульфида (ДФС) в присутствии хлористого алюминия, взятого в количестве 1–10 мол. % от ДФС [4]. При этом из реакционной массы выделяется бензол и образуются порошкообразные продукты с выходом до 85,6 %. По-видимому, данная реакция протекает по типу реакции переарилирования, открытой впервые Коршаком и Колесниковым на примере получения полифениленалканов из диарилалканов [5].

В зависимости от условий проведения реакции были получены как растворимые и плавкие, так и нерастворимые в обычных органических растворителях и неплавкие до 500° продукты.

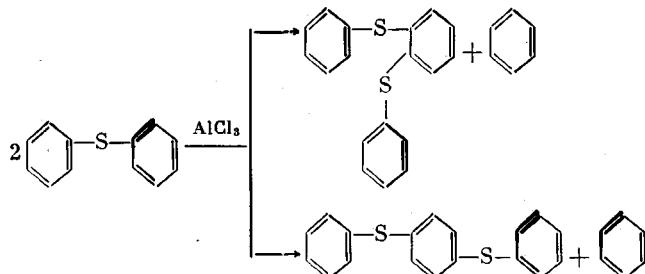
Растворимый в бензоле продукт (выход до 85,6 %), полученный при нагревании ДФС в присутствии 6 мол. % AlCl_3 в течение 6 час. при 250°, имел молекулярную массу ~500 (определенена криоскопически в бензоле) и температуру размягчения 110–120°. По данным элементного анализа, он содержал 59,19 % углерода, 2,50 % водорода и 37,53 % серы. Найденное количество серы превышает расчетное (29,64 %) на элементарное звено



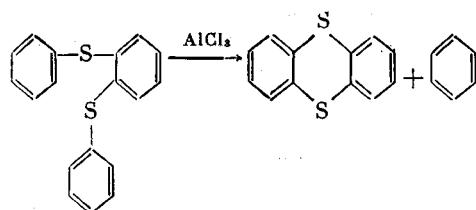
Это может быть только в том случае, если в структуре олигомеров имеются меркаптогруппы, дисульфидные связи или внутримолекулярные циклические сульфиды.

Однако аналитическими методами, основанными на расщеплении дисульфидных связей литийалюмогидридом в эфирной среде [6] до меркаптогрупп, а также реакцией меркаптогрупп с ионами свинца, приводящей к образованию окрашенных меркаптидов свинца [7], меркаптогруппы и дисульфидные связи не были обнаружены. Кроме того, в ИК-спектрах олигомеров не было полос поглощения в области 2550 см^{-1} , характерных для колебаний меркаптогрупп, связанных с ароматическими кольцами [8], но присутствовали полосы поглощения в области 1090 см^{-1} , характерные для колебаний связей фенил — сера, и в области 740 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям орто-замещенных бензольных колец.

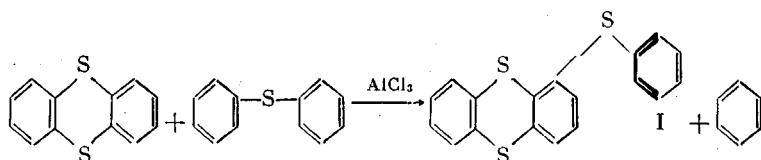
На основании полученных данных можно предположить, что олигомерные продукты переарилирования ДФС имеют преимущественно строение внутримолекулярных циклических сульфидов с моносульфидными связями между ароматическими кольцами. Аналогичные процессы внутримолекулярной циклизации наблюдались также при переарилировании дифенилалканов при повышенных температурах [9]. Как и в случае дифенилалканов, ответственным за образование циклических продуктов при переарилировании ДФС является, на наш взгляд, орто-замещение в ароматическом ядре. На первой стадии образуется комплекс ДФС с AlCl_3 , который затем реагирует с новой молекулой ДФС, что приводит к образованию 1,2- или 1,4-ди-(фенилмеркапто)бензола

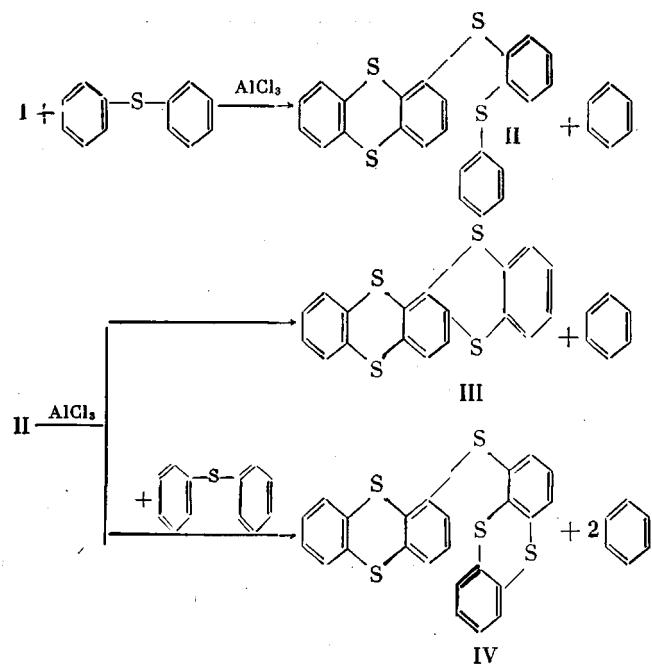


Далее 1,4-ди-(фенилмеркапто)бензол, по-видимому, преимущественно изомеризуется в 1,2-ди-(фенилмеркапто)бензол, который в условиях высокотемпературного процесса переарилирования подвергается внутримолекулярной циклизации, приводящей к образованию тиантрена и бензола



Образующийся тиантрен был выделен с помощью метода тонкослойной хроматографии на окиси алюминия и охарактеризован по температуре плавления (т. пл. $157\text{--}158^\circ$; литературные данные — т. пл. $158\text{--}160^\circ$ [10]). По-видимому, образование растворимых продуктов в результате реакции переарилирования ДФС может быть представлено следующим образом:

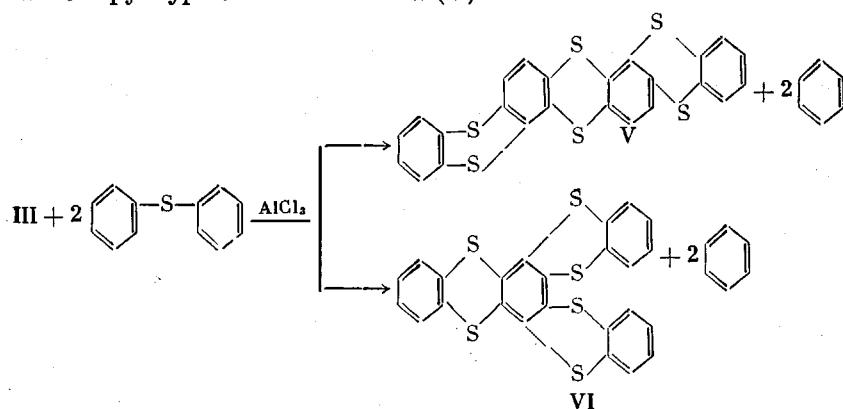




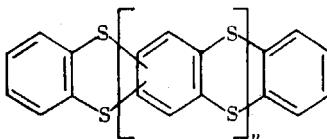
Для подтверждения предполагаемого строения растворимых в бензоле олигомеров были сняты их масс-спектры, в которых обнаружены полосы с величиной массового числа m/e , равной 216, 324 и 354, принадлежащие, вероятно, тиантрену, структурам I и III соответственно.

Исходя из жесткоцепного строения олигомерных продуктов, можно было ожидать их высокой температуры размягчения, однако на практике она не превышает 120° , что связано, очевидно, с наличием нециклических сульфидных связей между ароматическими кольцами, т. е. с полуустничным строением олигомеров. Образование полуустничных структур типа IV может происходить, например, при переарилировании промежуточного продукта II в орто-положении бензольных колец, не входящих в тиантреновое звено. Образующиеся нециклические сульфидные связи выполняют роль шарниров в жесткой цепи олигомера и понижают температуру его размягчения.

Как видно из приведенной выше схемы, замещению подвержены атомы водорода внутримолекулярных циклических сульфидов, находящиеся преимущественно в орто-положении к атомам серы, что способствует дальнейшей реакции внутримолекулярной циклизации. При последующем переарилировании циклических сульфидов происходит, вероятно, образование структур лестничного типа (V)



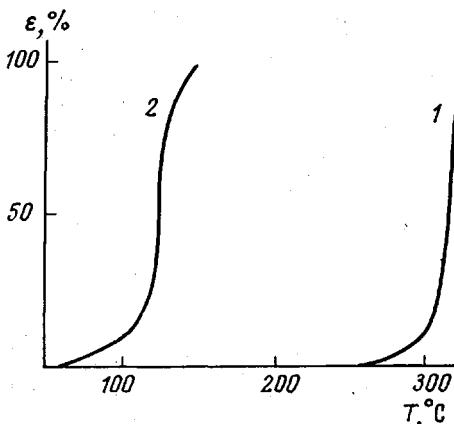
Приведенные выше данные элементного анализа и молекулярная масса растворимого в бензоле продукта хорошо согласуются с расчетными для эквимольной смеси структур типа III и V, т. е. эти продукты представляют собой, по-видимому, смесь гомологов, состоящую преимущественно из три- и тетрамеров общей формулы



где $n=1-2$.

Однако одновременно с получением плавких и растворимых олигомеров при переарилировании ДФС всегда наблюдалось образование неплавкого и нерастворимого продукта (выход 14,4 % и выше). Из приведенной выше схемы видно, что одновременно с процессом линейной поликлоконденсации возможно замещение атомов водорода внутренних ароматических

Рис. 1. Термомеханические кривые олигоариленсульфона (1) и олигоариленсульфида (2) циклоцепного строения. (Сняты на приборе Цетлина [12], таблетки, диаметром 4,5 мм. Давление на пуансон 100 г, скорость подъема температуры 80 град/час)



кольец при переарилировании структур типа III; это сопровождается образованием разветвленных олигомеров типа VI.

Дальнейшее переарилирование разветвленных полимеров сопровождается образованием спиральных продуктов, имеющих, по-видимому, циклосетчатое строение.

С целью дальнейшего исследования строения и свойств растворимые в бензоле олигомеры были окислены перекисью водорода в среде уксусной кислоты по методике, аналогичной окислению линейных ПАС [11].

Полученный в результате окисления продукт представлял собой порошок белого цвета, в отличие от исходного нерастворимый в бензоле, толуоле, хлороформе, но растворимый при комнатной температуре в ДМСО, ДМФ, ГМФА и других полярных высококипящих растворителях. Найдено в окисленном продукте, %: С 42,37; Н 2,16; S 27,10. Вычислено для формулы $C_6H_4-[=S_2O_4C_6H_2-]_{15}=S_2O_4C_6H_4$, %: С 43,22; Н 1,90; S 27,44.

Таким образом, данные элементного анализа хорошо согласуются с расчетными для олигоариленсульфона циклоцепного строения.

На рис. 1 представлены результаты термомеханических испытаний окисленного олигомера циклоцепного строения (кривая 1) и (для сравнения) исходного продукта, растворимого в бензоле (кривая 2). Как видно, окисленный продукт размягчается при $\sim 300^\circ$, в отличие от исходного образца, размягчающегося при $110-120^\circ$, что связано, по-видимому, с увеличением жесткости полимерной цепи за счет окисления сульфидных групп до сульфоновых.

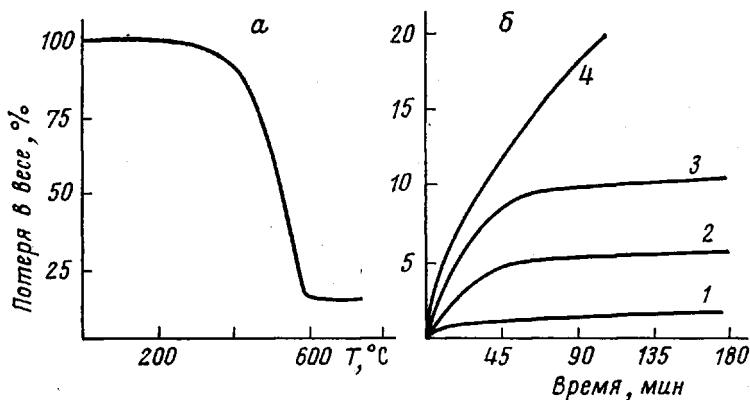
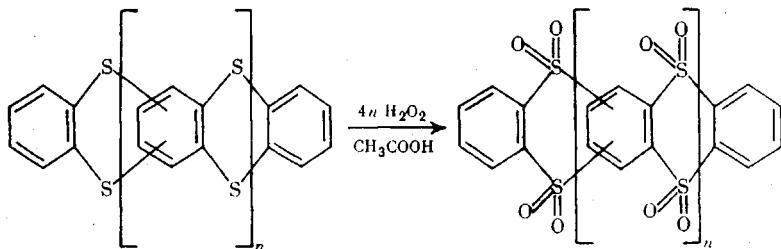


Рис. 2. Динамические (а) и изотермические (б) кривые ТГА при нагревании на воздухе олигоариленсульфона циклоцепного строения: 1 – 300, 2 – 350, 3 – 400, 4 – 450°

В ИК-спектрах полученного продукта имелись полосы поглощения в области 720, 1160 и 1340 см^{-1} [8], характерные для колебаний сульфоновых групп, и отсутствовали полосы поглощения 505 и 1090 см^{-1} [8], относящиеся к колебаниям сульфидных связей исходного олигомера. Однако в ИК-спектрах имеются неинтенсивные полосы поглощения, характерные для валентных колебаний сульфоксидных групп. Это можно объяснить тем, что в выбранных условиях за счет стерических препятствий вероятно экранирование атомов серы бензольными циклами и кислородом, в результате чего скорость окисления олигоариленсульфида циклоцепного строения меньше, чем линейного ПАС. Относительное же количество сульфоксидных связей, судя по данным ИК-спектров и элементного анализа, столь незначительно, что можно говорить о практическом полном окислении олигоариленсульфидов циклоцепного строения в олигоариленсульфоны соответствующей структуры.

Таким образом, реакцию окисления олигоариленсульфидов циклоцепного строения в общем виде можно представить следующей схемой:



Отличительной особенностью полученных олигоариленсульфонов циклоцепного строения является их хорошая растворимость в полярных органических растворителях и термопластичность (по данным термомеханических испытаний) при $\sim 300^\circ$, что может быть использовано для переработки их в изделия методами формования и литья, в отличие от линейных полифениленсульфонов, которые не растворимы в органических растворителях и не размягчаются до температуры их термического разложения ($\sim 500^\circ$) [11].

На рис. 2 представлены данные динамического и изотермического ТГА на воздухе олигоариленсульфона циклоцепного строения. Как видно, потери в весе олигомера при нагревании в динамических условиях начинаются при $\sim 300^\circ$ и до 600° олигомер практически полностью разлагается. При нагревании циклоцепного олигоариленсульфона в изотермических условиях на воздухе потери в весе при 400° незначительны ($\sim 10\%$) и примерно соответствуют потерям в весе полифениленсульфона линейного

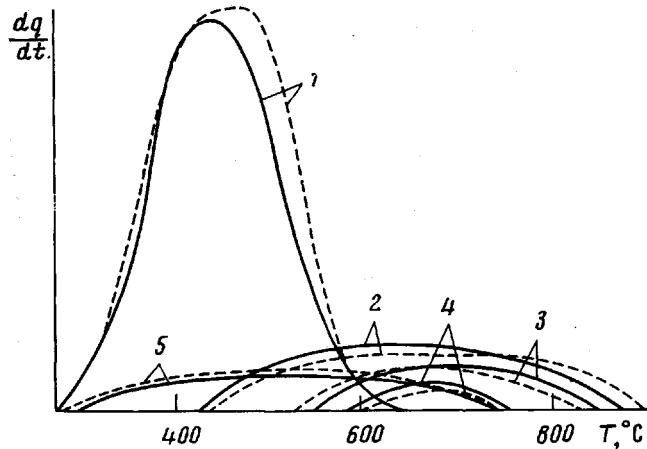


Рис. 3. Дифференциальные кривые скорости выделения летучих продуктов при пиролизе олиго- и полиариленсульфонов. Сплошная линия — линейный, пунктир — циклоцепной полимер: 1 — SO_2 , 2 — бензол, 3 — H_2 , 4 — CO_2 , 5 — H_2S

строения в тех же условиях [11], хотя следует отметить, что у олигомера циклоцепного строения, в отличие от линейного, не наблюдается стабилизации в весе при 400° . Это можно объяснить, по-видимому, большей вероятностью образования дефектных группировок в олигофениленсульфоне циклоцепного строения.

Термическая деструкция олигофениленсульфона циклоцепного строения в атмосфере аргона была исследована методом пиролитической газовой хроматографии в условиях, аналогичных для линейного полифениленсульфона [11]. На рис. 3 приведены дифференциальные кривые скорости выделения летучих продуктов термодеструкции полифениленсульфонов циклоцепного и для сравнения линейного строения. Видно, что не только состав выделяющихся продуктов пиролиза циклоцепного олигомера, но и характерные температурные области их выделения соответствуют составу летучих и их характерным областям для линейного полифениленсульфона.

Таким образом, проведенные полимераналогичные химические превращения, а также анализ продуктов термораспада полученных полимераналогов подтверждают циклоцепное строение ПАС, которые были получены нами реакцией полипереарилирования ДФС в присутствии хлористого алюминия в качестве катализатора.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, Сб. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, ВНИТИ, 1977.
2. J. Penczek, J. Bialy, Polimery-tworz. wilkoczasteczk., 21, 197, 1976.
3. R. V. Jones, H. W. Hill, Advances Chem. Ser., 140, 174, 1975.
4. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, С. А. Ненашев, В. В. Коршак, Авт. свид. 509619, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 13.
5. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Докл. АН СССР, 70, 625, 1950.
6. В. С. Глуховской, Э. С. Костин, И. И. Юкельсон, Высокомолек. соед., Б12, 136, 1970.
7. Б. М. Рыбак, Анализ нефти и нефтепродуктов, 1962, 438.
8. Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская, З. Г. Каплан, Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений, «Химия», 1967.
9. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Докл. АН СССР, 76, 69, 1951.
10. Справочник химика, «Химия», т. 2, 970.
11. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А18, 533, 1976.
12. Б. Л. Цеглин, В. И. Гаврилов, И. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 21, 352, 1956.