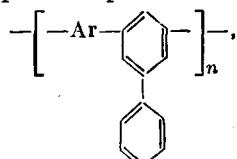


**ПОЛИМЕРЫ ПОЛИФЕНИЛЕНОВОГО ТИПА
С АТОМАМИ СЕРЫ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

Коршак В. В., Тепляков М. М., Хотина И. А.

Ранее [1] был разработан двухстадийный метод синтеза полимеров полифениленового типа путем полициклоконденсации этилкеталейmono- и диацетилариленов в растворе, с последующей термообработкой образующегося на первой стадии форполимера. Полимеры имели общую формулу



где Ar — фенилен, дифенилен, дифениленоксид, дифениленметан. Было показано, что введение метиленовой и оксидной мостиковых групп в основную цепь полимера хотя и повышает растворимость на стадии форпо-

Таблица 1

Свойства форполимеров на основе КДФС

Полимер, №	Мольное соотношение исходных компонентов			S, %		$\eta_{\text{пр}}^{\text{в хлорофор-}} \\ \text{ме, дL/g}$ (M_n абули- скопически)	Растворимость *	
	КДФС	КДФ	КАФ	вычис- лено **	найдено		толуол	хлоро- форм
1	1	—	0	12,1	11,8	0,24	—	+
2	1	—	0,6	10,6	11,4	0,20	—	+
3	1	—	0,8	9,7	10,1	0,23(11 200)	—	+
4	1	—	1	9,1	—	0,24	—	+
5	1	—	1,2	8,6	9,4	0,12	±	+
6	0,33	0,67	1	3,3	5,2	0,9(1500)	±	+
7	0,26	0,74	1	2,4	4,6	0,11(1700)	±	+

* + — растворим, — — практически нерастворим, ± — растворим частично.

** Для элементарного звена с учетом концевых кетальной и ацетильной групп.

лимера, но вызывает понижение термостойкости конечного сетчатого полимера.

Представляло интерес получение указанным методом полифениленов с сульфидными мостиками в основной цепи путем использования в качестве бифункционального мономера этилкетала 4,4'-дикацетилдифенилсульфида. Следует отметить, что линейные высокомолекулярные полифениленсульфиды [2, 3] обладают высокой термостойкостью, хорошей механической прочностью и другими ценными свойствами.

Форполимеры были получены полициклоконденсацией при комнатной температуре в растворе бензола этилкеталей 4,4'-дикацетилдифенилсульфида (КДФС), 4,4'-дикацетилдифенила (КДФ) и ацетофенона (КАФ). Свойства форполимеров приведены в табл. 1.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что введение атома серы позволяет получать форполимеры с относительно высокой молекулярной массой. При проведении сополиконденсации КДФС, КДФ и КАФ содержание серы в сополимере превышает рассчитанное, т. е. состав сополимера существенно отличается от состава на основе исходной смеси мономеров. Это, по-видимому, обусловлено тем, что КДФ не вступает в реакцию сополиконденсации.

В ИК-спектрах форполимеров [4] присутствуют полосы при 880 см^{-1} , характеризующие внеплоскостные деформационные колебания изолированной Н—С-связи 1,3,5-замещенного бензольного кольца. 1,4-Замещенные бензольные кольца характеризуются интенсивными полосами при 815 см^{-1} . Полосы при 1680 и 1270 см^{-1} относятся к валентному колебанию концевой группы С=О. Концевые кетальные группы характеризуются полосами при 1060 , 1070 и 1120 см^{-1} , хотя полоса при 1060 см^{-1} характеризует также

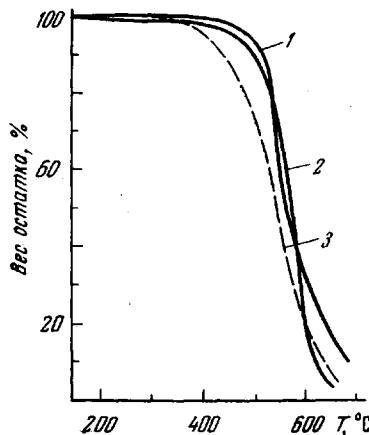


Рис. 1

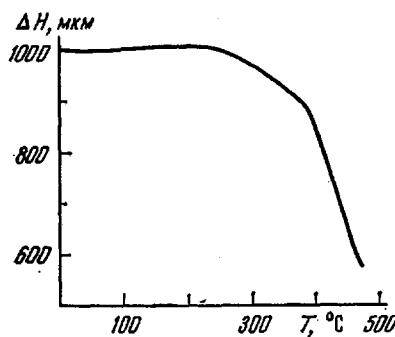


Рис. 2

Рис. 1. Кривые динамического ТГА полимеров при нагревании на воздухе: 1 – полимер 1, табл. 1; 2 – 3, табл. 1, 3 – полимер на основе КДФ и КАФ

Рис. 2. Термомеханическая кривая (получена на пластометре) конечного полимера на основе форполимера 3 (табл. 1); ΔH – высота таблетки

арomaticеское кольцо. Полосы при 1060 и 1220 см^{-1} указывают на наличие α -метилхалконовых (дипноновых) фрагментов в структуре полимера.

В ПМР-спектрах форполимеров наблюдаются сигналы в области $\delta = -8,3$ – $-8,8$ м.д., относящиеся к протонам бензольных колец. Синглет при $\delta = 2,2$ м.д. характеризует протоны концевых ацетильных групп.

С целью подтверждения строения полимеров циклоконденсацией этилкетала 4-ацетилдифенилсульфида [5] было получено и исследовано модельное соединение — 1,3,5-три-(4'-фенилмеркаптофенил)бензол, строение которого было подтверждено элементным анализом, ПМР, ИК-спектроскопией и эбуллиоскопией. В ИК-спектре присутствует полоса 880 см^{-1} , характеризующая 1,3,5-замещенное бензольное кольцо. Полосы 700 и 760 см^{-1} отвечают монозамещенному бензольному кольцу. 1,4-Замещение бензольного кольца определяется полосой при 830 см^{-1} . В ПМР-спектре по сравнению со спектром этилкетала 4-ацетилдифенилсульфида исчезают полосы, характеризующие кетальные группы ($3,3$ – $3,7$ и $0,9$ – $1,6$ м.д.) и ацетильные группы ($2,2$ м.д.).

Полученные форполимеры были термообработаны при 370° . В ИК-спектрах образовавшихся полимеров отсутствуют полосы, характеризующие концевые кетальные и ацетильные группы, что свидетельствует об их участии в образовании полимера сетчатой структуры. Кривые динамического ТГА конечных полимеров представлены на рис. 1. Начало потерь в весе полимеров, содержащих серу, выше, чем полимера на основе КДФ. По-видимому, сшивание полимера при термообработке происходит с дополнительным участием атомов серы, как это показано в работе [2].

Исследование состава летучих продуктов, выделяющихся в процессе термодеструкции форполимеров и конечных полимеров в вакууме при 500° , показало, что основными продуктами являются CO, CO₂, CH₄. Выде-

ление следов H_2S показывает, что сульфидные мостики не являются слабыми участками в полимерной цепи.

При прессовании форполимера 3 (табл. 1) в условиях термообработки образуются прочные черные таблетки трехмерного конечного полимера. Термомеханические испытания последнего показали, что он начинает деформироваться при нагревании на воздухе выше 350° (рис. 2).

Синтез этилкеталей моно- и диацетилдифенилсульфида осуществляли по реакции Аргузова — Кляйзена [6], обрабатывая соответствующий кетон [7] этил- α -формиатом. Свойства кеталей приведены в табл. 2.

Таблица 2
Свойства этилкеталей моно- и диацетилдифенилсульфида

Соединение *	$T_{\text{кип.}}$ $^\circ\text{C}/1 \text{ тор}$	n_D^{25}	d^{25} , $\text{г}/\text{см}^3$	M_{RD}	$M_{R\text{выч}}$	Элементный состав, % **		
						C	H	S
	220	1,5492	1,076	89,35	90,86	71,6 70,04	7,28 7,04	10,6 10,62
	205—210	1,5395	1,208	121,01	120,90	68,8 68,82	8,13 8,03	7,7 8,62

* $R = -C(OCH_3)_2CH_3$. ** В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Строение кеталей было подтверждено, кроме того, масс-спектрометрически, ИК- и ПМР-спектрами.

Циклоконденсацию этилкетала моноацетилдифенилсульфида проводили в растворе сухого бензола при 15 — 20° и концентрации кетала 1 моль/л, пропуская сухой HCl в течение 1 часа [5]. После удаления растворителя остаток дважды подвергали хроматографическому разделению на силикагеле, применяя в качестве элюнта в первом случае смесь ацетон — гептан ($1 : 4$), во втором — бензол — гептан ($1 : 2$). Продукт перекристаллизовывали из гептана; $T_{\text{пл}} = 142$ — 144° . Молекулярная масса $1,3,5$ -три($4'$ -фенилмеркаптофенил)бензола, найденная эмульсионно-спектрально, равна 700 (вычислено 630). Найдено S 15,48%; вычислено для $C_{14}H_{30}S_3$ 15,2% S.

Полициклоконденсацию проводили в растворе сухого бензола при концентрации мономеров 0,3 г-экв/л, пропуская сухой HCl до момента гелеобразования (15—30 мин.). Форполимер высаживали в этанол, промывали раствором соды, водой, спиртом, сушили в вакууме при 60° . Термообработку проводили при 370° в пробирке в атмосфере аргона в течение 4 час. или методом прессования. При этом образец форполимера нагревали в открытой пресс-форме до 370° , выдерживали 20 мин. и прессовали при нагрузке $1000 \text{ кГ}/\text{см}^2$, затем, не снимая давления, образец охлаждали. Термомеханические испытания проводили на плоскостном пластометре при нагрузке $125 \text{ кГ}/\text{см}^2$ и скорости подъема температуры 10 град/мин.

Авторы выражают благодарность И. В. Журавлевой и В. М. Лактионову за проведение анализа летучих, выделяющихся в процессе термодеструкции.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. B. B. Коршак, M. M. Тепляков, B. П. Чеботарев, Высокомолек. соед., A16, 497, 1974.
2. J. N. Short, H. W. Hill, Chem. Technol., 8, 481, 1972.
3. R. W. Campbell, L. E. Scossins, Пат. США 3869434, 1975; Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1975, № 42, 2.
4. M. B. Шишкова, M. M. Тепляков, B. П. Чеботарев, B. B. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 1510, 1975.
5. B. П. Чеботарев, M. M. Тепляков, B. B. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 1407.
6. H. Adkins, G. J. Pfeifer, J. Amer. Chem. Soc., 53, 1048, 1931.
7. C. M. Smith, Пат. США 2903461, 1959; Chem. Abstrs, 54, 5105, 1960.