

8. М. Г. Лурье, Д. А. Кардашев, А. П. Петрова, П. М. Валецкий, Л. И. Голубенкова, Г. А. Коломоец, Фенолформальдегидные смолы и клей на их основе. Тезисы доклада на II конференции, Таллин, 1974, стр. 46.
 9. D. J. E. Ingram, Y. G. Tanplay, Chem. Ind., 20, 568, 1955.
 10. Г. А. Коломоец, Л. И. Комарова, А. Б. Блюменфельд, Л. И. Голубенкова, Б. М. Корсакская, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A18, 1386, 1976.
 11. А. И. Аксенов, Г. А. Коломоец, Л. И. Голубенкова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 227, 603, 1976.
 12. R. S. Pastor, R. H. Hoskins. J. Chem. Phys., 32, 264, 1960.
-

УДК 541.64:547.539:546.221

СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДСУЛЬФОНОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ 4,4'-ДИГАЛОГЕНАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Лепилин В. Я.

Большой научный и практический интерес представляют ароматические серосодержащие полимеры — полифениленсульфиры и полифениленсульфоны. Однако в случае наличия 1,4-замещенных фениленовых звеньев полифениленсульфиры представляют собой высокоплавкие и труднорастворимые продукты [1], а полифениленсульфоны вообще не размягчаются до температуры своего разложения (более 600°) и нерастворимы в органических растворителях [2]. В то же время поли-1,4-фениленсульфидсульфоны (ПФСС), содержащие сульфидные и сульфоновые мостики между бензольными кольцами, — относительно низкоплавкие и хорошо

Таблица 1

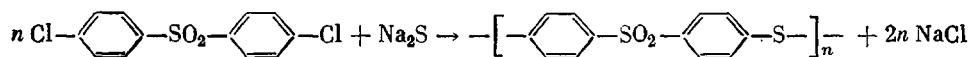
Влияние условий поликонденсации на некоторые свойства ПФСС

Температура, °C	Время, часы	Концентрация дигалогенида, вес. %	Выход ПФСС, %	$\eta_{\text{пр}, \text{дл/з}}$ (в N-метилпирролидоне, 20°)	Т. размягч., °C
140	5	55	99,8	0,05	160
170	5	55	99,7	0,09	180
200	5	55	99,8	0,13	180
200	7	55	99,5	0,15	180
200	13	55	90,1	—	220
200	7	20	99,9	0,08	180
200	7	10	82,2	0,07	195

растворимые в полярных органических растворителях полимеры. Известны методы синтеза ПФСС поликонденсацией 4,4'-дихлордифенилсульфона с солями щелочных металлов дитиофенолов [3—6]. При этом получают ПФСС с высокой вязкостью, пригодные для формования волокон [6].

Однако соли ароматических дитиолов являются довольно труднодоступными соединениями, и поэтому наибольший интерес для синтеза ПФСС представляет реакция поликонденсации 4,4'-дигалогенароматических соединений с сульфидами щелочных металлов. Ранее была показана возможность проведения такой реакции в среде ДМСО [7] и N-метилпирролидона [8]. В этой связи нам казалось целесообразным более подробно исследовать особенности синтеза ПФСС с использованием сульфида натрия.

Реакцию проводили при эквимольном соотношении мономеров в среде N-метилпирролидона по методике, опубликованной нами ранее [8]. Общая схема реакции получения ПФСС может быть представлена следующим образом:



Результаты опытов представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, увеличение температуры синтеза от 140 до 200° приводит к возрастанию температуры размягчения и приведенной вязкости ПФСС. Увеличение же продолжительности синтеза при температуре 200° от 5 до 13 час. сопровождается сначала возрастанием вязкости до 0,15 дL/g, а затем приводит к получению окрашенных, частично растворимых продуктов, имеющих, по-видимому, спиртое строение. Уменьшение

Таблица 2

Свойства сополимеров и полимеров на основе 4,4'-дибромдифенилсульфида и 4,4'-дибромдифенилсульфона

Мольное соотношение		Выход, %	η^* пр., дL/g	Мол. масса по галогену	Т. разм-мягч., °C	Кристалличность	Найдено, %			
сульфид	сульфон						C	H	S	Br
0	100	68,5	0,15	4300	180	Аморфный	55,57	3,41	21,28	3,69
1	19	66,0	0,09	1800	205	»	52,50	3,22	21,60	9,12
1	1	55,0	0,12	2500	200	»	56,59	3,63	20,52	6,06
19	1	52,9	0,05 **	850	220	Кристаллический	55,62	3,13	20,65	19,15
100	0	53,1	0,05 **	980	240	»	56,68	2,93	21,57	17,19

* N-Метилпирролидон, 20° (0,5 г на 100 мл).

** α -Хлорнафталин, 200° (1,0 г на 100 мл).

начальной концентрации исходных мономеров практически не оказывает влияние на температуру размягчения образующихся ПФСС, однако существенно понижает их вязкость. Поскольку изменение условий поликонденсации не приводило к получению высокомолекулярных ПФСС, то мы предположили, что это обусловлено нарушением эквимольности функциональных групп вследствие известной побочной реакции разложения сульфида натрия при обезвоживании кристаллогидрата, а также в процессе поликонденсации [9]. Однако изменение мольного соотношения 4,4'-ди-хлордифенилсульфон : сульфид натрия от 1 : 1 до 1 : 2 через каждые 0,25 моля практически не оказывало влияния на выход и вязкостные характеристики ПФСС, которые по данным элементного анализа и ИК-спектров имели концевые меркаптогруппы. При проведении же реакции с четырехкратным избытком сульфида натрия кроме олигомера был выделен с выходом ~10% 4,4'-димеркаптодифенилсульфон, охарактеризованный по элементному анализу, температуре плавления и ИК-спектрам.

Как видно из приведенной выше схемы, ПФСС, получаемые на основе дигалогенидифенилсульфона и сульфида натрия, имеют эквимольное соотношение сульфидных и сульфоновых мостиков между бензольными кольцами. Однако высоковязкие растворы ПФСС получены ранее и при других соотношениях сульфидных и сульфоновых групп в полимерной цепи, что достигалось использованием ароматических дитиолов различного строения [5, 6]. С целью регулирования соотношения сульфидных и сульфоновых групп в цепи ПФСС и нарушения тем самым степени упорядоченности полимера нами была проведена сополиконденсация смесей 4,4'-дибромдифенилсульфона и 4,4'-дибромдифенилсульфида с сульфидом натрия. Результаты опытов представлены в табл. 2.

Как видно из этой таблицы, наибольшую молекулярную массу и вязкость имеет гомополимер на основе 4,4'-дибромдифенилсульфона. Введение же в качестве сомономера 5 мол. % 4,4'-дибромдифенилсульфида приводит к увеличению температуры размягчения и понижению молекулярной массы и вязкости ПФСС. При обратном соотношении исходных мономеров, а также при поликонденсации одного 4,4'-дибромдифенилсульфида были получены кристаллические олигомеры с более высокой температурой размягчения. Эти олигомеры в отличие от ПФСС, полученных с избытком 4,4'-дибромдифенилсульфона, были растворимы только в высококипящих растворителях при температуре выше 200° и при охлаждении их растворов выпадали в осадок. В то же время тот факт, что продукты поликонденсации эквимольной смеси исходных мономеров с сульфидом натрия были полностью растворимы при комнатной температуре в ряде полярных органических растворителей указывает на то, что имеет место сополиконденсация с образованием сополифениленсульфидсульфона, а не смеси гомополимеров. В ИК-спектрах полученных олигомеров наряду с полосами поглощения в области 485 и 1090 cm^{-1} , характерных для деформационных и валентных колебаний сульфидных связей, имеются довольно интенсивные полосы в области 630, 1160 и 1320 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям сульфоновых групп. В то же время относительная интенсивность полос поглощения, характерных для колебаний сульфидных связей в сополимере, полученном при избытке исходного 4,4'-дибромдифенилсульфона, несколько слабее, чем для гомополимера на основе одного 4,4'-дибромдифенилсульфона, что свидетельствует об образовании сополимерных продуктов.

Молекулярные массы полученных ПФСС, как следует из табл. 2, возрастают с увеличением доли сульфонового компонента в исходной смеси мономеров, что обусловлено, по-видимому, более высокой реакционноспособностью атомов брома в 4,4'-дибромдифенилсульфоне по сравнению с 4,4'-дибромдифенилсульфидом. Проведенное нами исследование кинетики реакции нуклеофильного замещения атомов брома метилатом натрия в 4,4'-дибромдифенилсульфоне в условиях, аналогичных этой же реакции для 4,4'-дибромдифенилсульфида [10] показало, что реакционноспособность атомов брома в 4,4'-дибромдифенилсульфоне в реакциях нуклеофильного замещения примерно на два порядка выше, чем в 4,4'-дибромдифенилсульфиде; это обусловлено активирующим влиянием на галоген более сильной электроакцепторной сульфоновой группы по сравнению с сульфидной. Однако различие в молекулярных массах полимеров на основе 4,4'-дибромдифенилсульфона и 4,4'-дибромдифенилсульфида не столь велико и не соответствует реакционноспособности функциональных групп обоих мономеров. В то же время абсолютные значения молекулярных масс для обоих полимеров довольно низкие и не превышают 4300.

На основании полученных данных можно заключить, что реакционноспособность функциональных групп при поликонденсации дигалогенарomaticких соединений с сульфидом натрия хотя и оказывает некоторое влияние на молекулярную массу полимеров, однако не является фактором, ограничивающим рост полимерной цепи.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 2420, 1975.
2. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A18, 533, 1976.
3. A. Kreuchunaus, Пат. США 2822351, 1958; Chem. Abstrs., 52, 77786, 1958.
4. R. Gabler, Швейц. пат. 464538, 1968; Chem. Abstrs., 69, 97357, 1968.
5. A. L. Boron, D. R. Blank, Makromolek. Chem., 140, 83, 1970.
6. Л. Н. Слесарева, Е. П. Перепечкина, Ф. М. Мандросова, М. И. Богданов, А. В. Волохина, Авт. свид. 479789, 1975; Бюлл. изобретений, 1975, № 52, стр. 82.

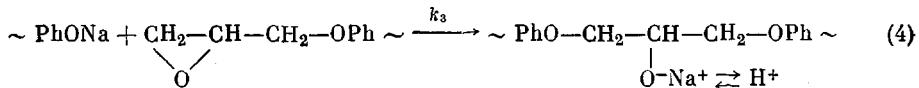
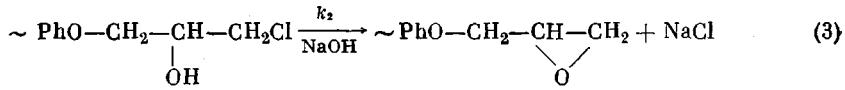
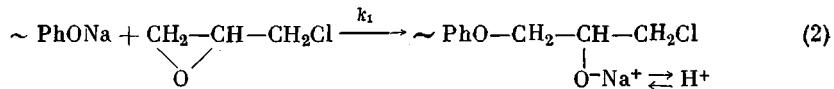
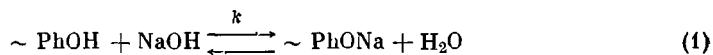
7. Д. А. Берр, Д. Б. Роуз, Пат. СССР 410594, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 1, стр. 203.
 8. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, А. С. Коган, А. С. Ткаченко, В. И. Мисюрёев, Б. В. Якобсон, Б. С. Глебычев, Авт. свид. 583141, 1977; Бюлл. изобретений, 1977, № 45, стр. 93.
 9. R. W. Lenz, W. K. Garrington, J. Polymer Sci., 41, 333, 1959.
 10. В. А. Сергеев, В. И. Неделькин, Н. П. Иванов, А. В. Ливен, Высокомолек. соед., 520, 397, 1978.
-

УДК 541(64+127):547(565+431)

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРГИДРИНА И ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

*Маркевич М. А., Роговина С. З., Брусиловский М. Г.,
Пекарский В. А., Непомнящий А. И., Ениколопян Н. С.*

В основе образования эпоксидных смол лежит реакция взаимодействия эпоксидных групп с фенольными гидроксилами. Процесс проводят в водно-органических растворителях в присутствии едкого натра. Роль щелочи при синтезе двояка: с одной стороны, она катализирует присоединение фенольных гидроксилов к эпихлоргидрину (ЭХГ) и концевым эпоксидным группам олигомеров, а с другой — связывает образующуюся при дегидрохлорировании хлоргидринов соляную кислоту [1]. Реакции образования эпоксидных смол могут быть выражены следующими уравнениями:



При избытке фенольных групп над щелочью равновесие (1) практически полностью сдвинуто вправо вследствие большой разности в кислотности фенолов и присутствующих в системе различных гидроксилсодержащих соединений (р_{K_a} фенолов, хлоргидринов, воды и спиртов равны соответственно 10—11; 13,5—14; 15,7 и 16—19).

Было показано, что скорость дегидрохлорирования хлоргидринов достаточно велика (реакция (3)), и поэтому реакцию фенолята натрия с ЭХГ можно рассматривать как протекающую в одну стадию [2, 3].

Обычно при рассмотрении поликонденсации двух бифункциональных мономеров полагают, что реакционная способность функциональных групп постоянна и не зависит от глубины превращения, т. е. функциональные группы взаимонезависимы [4, 5]. Однако, как было показано на модельных соединениях, скорость взаимодействия фенольных групп с концевыми эпоксидными группами ниже, чем с ЭХГ, и отношение констант скоростей $\varepsilon = k_3/k_1 = 0,5 - 0,7$ [6], тогда как реакционная способность обеих фенольных групп в дифенилолпропане (ДФП) при взаимодействии с эпоксидными соединениями одинакова и не зависит от того, замещена ли вторая фенольная группа или нет, т. е. константа скорости k_1 взаимодействия всех фенольных групп с ЭХГ одна и та же [7].