

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ИЗОМЕРНЫХ  
СООЛИГОФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ*Сергеев В. А., Неделькин В. И., Андрианова О. Б.,  
Цыряпкин В. А., Юнников В. В., Ливен А. В.*

Исследована сополиконденсация смеси изомеров, а также индивидуальных дихлорбензолов с сульфидом натрия и получены изомерные соолигофениленсульфиды различного строения. Показано, что при взаимодействии с сульфидом натрия *o*-дихлорбензола протекает побочная реакция внутримолекулярной циклизации *o*-дихлорбензола в тиантрен, которая может быть существенно подавлена при использовании смеси *o*- и *n*-дихлорбензолов. Исследованы молекулярно-массовые характеристики и влияние изомерии на свойства образующихся олигомеров.

Как известно [1], среди серосодержащих полиариленов наибольшее практическое значение в настоящее время имеет поли-1,4-фениленсульфид (ПФС) линейного строения. Однако нерастворимость этого полимера вплоть до 200°, а также высокая температура размягчения (около 280°) затрудняют его практическое использование. Ранее показано [2], что улучшение вышеперечисленных характеристик ПФС возможно за счет введения заместителей или разветвляющих участков в полимерную цепь. Однако такой путь модификации ПФС сопровождается лишь незначительным улучшением растворимости и уменьшением температуры размягчения. В этой связи представляет интерес патентное сообщение о возможности получения низкоплавких и растворимых полифениленсульфидов сополиконденсацией смеси *n*- и *m*-дихлорбензолов с сульфидом натрия [3]. Однако *m*-дихлорбензол, используемый в качестве сомономера для поликонденсации, сравнительно дорог, так как при промышленном получении дихлорбензолов прямым хлорированием бензола, выход *m*-изомера составляет ~5% от общего выхода дихлорбензолов [4].

Цель настоящей работы — синтез изомерных олигофениленсульфидов сополиконденсацией смеси *n*- и *o*-дихлорбензолов с сульфидом натрия и исследование влияния изомерии на свойства образующихся сополимеров.

Синтез олигофениленсульфидов сополиконденсацией смеси изомерных дихлорбензолов с двукратным избытком сульфида натрия (избыток необходим для повышения выхода сополимеров, так как реакция гетерогенна [5]) проводили в среде *N*-метилпирролидона при 200° в течение 6 час по аналогии с методикой работы [5]. ММ олигомеров определены эбулиоскопией в растворе в бензоле. ГПХ проводили на приборе ХЖ-1302 и УФ-детекторе ( $\lambda=254$  нм), с колонкой 300×0,4 см, заполненной пористыми стеклами CPG-10, размер пор 6,9 нм («Electro-Nucleonics INC») и колонкой 100×0,8, заполненной стирогелем 39723 («Water's Associates Inc»); элюент — хлороформ, скорость подачи элюента 10 мл/ч. Температура колонок 35°. Калибровку колонок проводили по полиэтиленгликольным стандартам.

В табл. 1 приведена зависимость некоторых свойств продуктов сополиконденсации смеси *n*- и *o*-дихлорбензолов с сульфидом натрия от соотношения изомерных дихлорбензолов. Полученные олигомеры ( $M_n=800-1300$ ) представляют собой, в зависимости от изомерного состава, порошки, твердые стеклообразные или эластичные продукты янтарного

Таблица 1

Зависимость свойств соолигомерных *n*-*o*-фениленсульфидов от соотношения исходных дихлорбензолов (ДХБ)

Опыт, №	Мольное соотношение <i>n</i> - <i>o</i> -изомеров		Выход олигомера, % от теоретич.	Выход тиаатрена, % от превращения о-ДХБ в тиаатрен	Т. размягч., °С *	$\eta_{\text{пр}}$ , $\text{dL/g}^{**}$	$M^{***}$	Найдено, %			
								C	H	S	Cl
1	100	0	10,1 93,5	—	275=280	0,060	1300 (по концевым группам) 1170	60,30	3,38	34,36	—
2	75	25	9,83 91,0 2,59	0,07 2,59	95=105	0,100	810	59,89	3,26	29,86	5,13
3	60	40	10,1 93,5 0,31	0,31 7,2	60=80	0,100	740	57,50	3,50	29,19	2,02
4	50	50	9,8 90,8 0,71	0,71 14,1	55=65	0,090	860	61,42	4,05	25,84	5,62
5	25	75	8,8 81,5 22,1	1,79 22,1	25=30	0,054	—	57,00	3,82	30,90	6,22
6	0	100	5,7 52,7 37,0	4,0	20=30	0,360	63,78	3,87	28,45	2,40	

\* По термомеханическим кривым.

\*\* 0,1 г олигомера на 10 мл, N — метилпирролидона, 30°.

\*\*\* Эбулиоскопически в бензole.

или коричневого цвета. Температуры их размягчения понижаются с увеличением мольной доли *o*-дихлорбензола в исходной мономерной смеси и составляют 275–280° для продукта взаимодействия *n*-дихлорбензола с сульфидом натрия (табл. 1, опыт 1) и 20–30° для олигомера на основе *o*-дихлорбензола (табл. 1, опыт 6). Одновременно с уменьшением температуры размягчения, в зависимости от изомерного состава, наблюдается улучшение растворимости олигофениленсульфидов в органических растворителях. Так, например, олиго-*n*-фениленсульфид (табл. 1, опыт 1) нерастворим во всех органических растворителях до температуры 200°, тогда как поликонденсация *n*-дихлорбензола с сульфидом натрия в присутствии 25 мол.-% *o*-дихлорбензола (табл. 1, опыт 2) приводит к продуктам реакции, растворимым при комнатной температуре в бензole, хлороформе, *n*-ксилоле и т. п., но нерастворимым в этаноле, эфире, ацетоне. Аналогичную растворимость имеют и другие сополимеры, полученные при различных соотношениях *n*- и *o*-дихлорбензолов (табл. 1, опыты 2–6).

Все олигомеры, содержащие в цепи *o*-фениленовые фрагменты, являются, по данным рентгеноструктурного анализа, аморфными веществами.

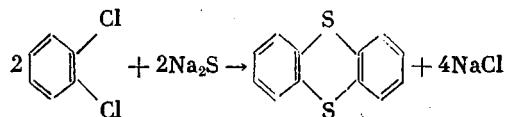
Следует отметить, что низкая плотность упаковки, препятствующая кристаллизации сополимеров, обусловлена, вероятно, не только изомерией ароматических колец олигомеров, но также возможностью пространственной изомерии — *цис*- и *транс*-расположением *o*-фениленовых фрагментов относительно олигомерной цепи, как это имеет место, например, в изомерных полифениленах [6].

На рис. 1 представлены ИК-спектры полученных олигомеров. Видно, что все олигомеры содержат полосы поглощения в области 1090  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям связей фенил–сера и 1380, 1470,

1570 см<sup>-1</sup>, соответствующие деформационным колебаниям бензольных колец. Однако в ИК-спектрах олигомеров на основе только *n*- или *o*-дихлорбензолов (табл. 1, опыты 1 и 6) имеются четкие полосы поглощения в области 820 или 740 см<sup>-1</sup>, указывающие соответственно на *пара*- или *ортого*-замещение ароматических колец. В то же время спектры олигомеров, полученных на основе смеси *n*- и *o*-дихлорбензолов содержат обе вышеуказанные полосы поглощения, причем их относительная интенсивность изменяется симметрично соотношению изомерных дихлорбензолов в исходной реакционной смеси, что характеризует сополимерный состав синтезированных соолигомерных *n*-фениленсульфидов.

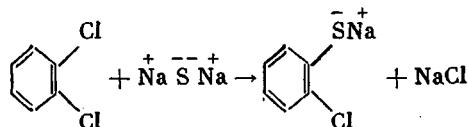
Несмотря на двукратный избыток сульфида натрия, концевыми группами соолигофениленсульфидов являются атомы хлора и также тиольные группы (0,5–3,0 вес. %), наличие которых доказано аргентометрическим титрованием в растворе пиридина по известной методике [7].

В то же время следует отметить, что при поликонденсации смеси *n*- и *o*-дихлорбензолов с сульфидом натрия наблюдали побочную реакцию внутримолекулярной циклизации *o*-дихлорбензола в тиантрен, который был количественно выделен возгонкой в вакууме и охарактеризован по температуре плавления, ИК- и масс-спектрам



Образование тиантрена приводит к снижению выхода олигомеров с увеличением относительной доли *o*-дихлорбензола в реакционной смеси, например, с 93,5% для олиго-*n*-фениленсульфида (табл. 1, опыт 1) до 52,7% для олиго-*o*-фениленсульфида (табл. 1, опыт 6) с одновременным увеличением выхода тиантрена. В результате реакции внутримолекулярной циклизации изомерный состав сополимеров отличается от изомерного состава исходной смеси дихлорбензолов и обогащен *n*-фениленовыми фрагментами. Однако нами установлено, что относительная доля *o*-дихлорбензола, претерпевающего внутримолекулярную циклизацию уменьшается с увеличением доли *n*-дихлорбензола в исходной смеси мономеров, что свидетельствует о преимущественном протекании линейной поликонденсации. Например, при сополиконденсации смеси 75% *o*- и 25% *n*-дихлорбензолов с сульфидом натрия (табл. 1, опыт 5) 22,1% *o*-дихлорбензола превращается в тиантрен, в то время как при обратном соотношении изомерных дихлорбензолов выход тиантрена составляет всего 2,59% от теоретического на 100%-ное протекание внутримолекулярной циклизации, т. е. побочная реакция образования тиантрена из орто-дихлорбензола существенно подавляется с увеличением доли *пара*-дихлорбензола в реакционной смеси.

Причины этого явления следует искать, по-видимому, в более высокой подвижности атомов хлора в реакциях нуклеофильного замещения в *o*-дихлорбензоле по сравнению с *n*-изомером [8], вследствие чего зарождение цепи предпочтительно в результате атаки тиолят-аниона сульфида натрия на *o*-дихлорбензол с образованием *o*-хлорзамещенного тиофенолята



Тиофенолят-анион, являясь более сильным нуклеофилом по сравнению с сульфидом натрия [9], относительно легко замещает атом хлора не только в *o*-, но и в *n*-дихлорбензоле с образованием 4,2'-дихлордифенил-

Таблица 2

## Выход и некоторые характеристики соолигомерных фениленсульфидов

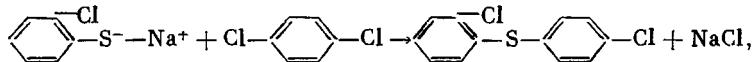
№	Элементарное звено	Выход, %	Т. размлч. °С *	$\eta_{\text{пр}}$ , $\text{дл/г}^{**}$	M ***	Найдено, %			
						C	H	S	Cl
1	$-\left[\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{S} \end{array}\right)-\text{S}-\right]_n-$	89,0	60–80	0,100	810	57,50	3,50	29,19	2,02
2	$-\left[\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{S} \end{array}\right)-\text{S}-\right]_n-$	90,7	80–100	0,090	—	67,24	3,24	31,89	Следы
3	$-\left[\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{S} \end{array}\right)_n-\text{S}-\right]_n-$	93,0	60–70	0,100	1090	64,99	3,62	30,34	2,30

\* Микронагревательный столик Коффера.

\*\* 0,1 г сополимера на 10 мл, N-метилпирролидона, 20°.

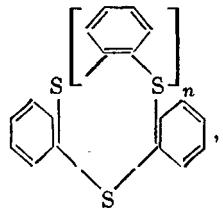
\*\*\* Эбуллиоскопически в бензоле.

## сульфида



уменьшая тем самым вероятность внутримолекулярной циклизации *ортого*-изомера. В то же время уменьшение вероятности внутримолекулярной циклизации *o*-дихлорбензола в тиантрен при его сополиконденсации с *пара*-изомером не исключает возможности образования олигомерных продуктов макроциклического строения.

Хотя наличие в структуре олигомеров атомов хлора и тиольных групп при отсутствии трехзамещенных бензольных колец, по данным ИК-спектров, косвенно и указывает на линейное строение сополимеров, все же мы не исключали возможности образования наряду с линейными хлор- и SH-содержащими олигомерами также и макроциклических продуктов поликонденсации общей формулы

где  $n=0, 1, 2, 3$  и т. д.

Однако анализ масс-спектров олигомеров показал, что в них имеются пики с массовыми числами  $m/e=108$  ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$ ),  $216$  ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$ ) $_2$  – тиантрен и отсутствуют пики с величиной  $m/e$ , кратной  $108 n$  при  $n > 2$ , соответствующие циклическим три-, тетра-, пентамерам и т. д. Отсутствие этих пиков нельзя объяснить малой летучестью макроциклических сульфидов, поскольку максимальные молекулярные массы продуктов фрагментации олигомеров были 600 – 800.

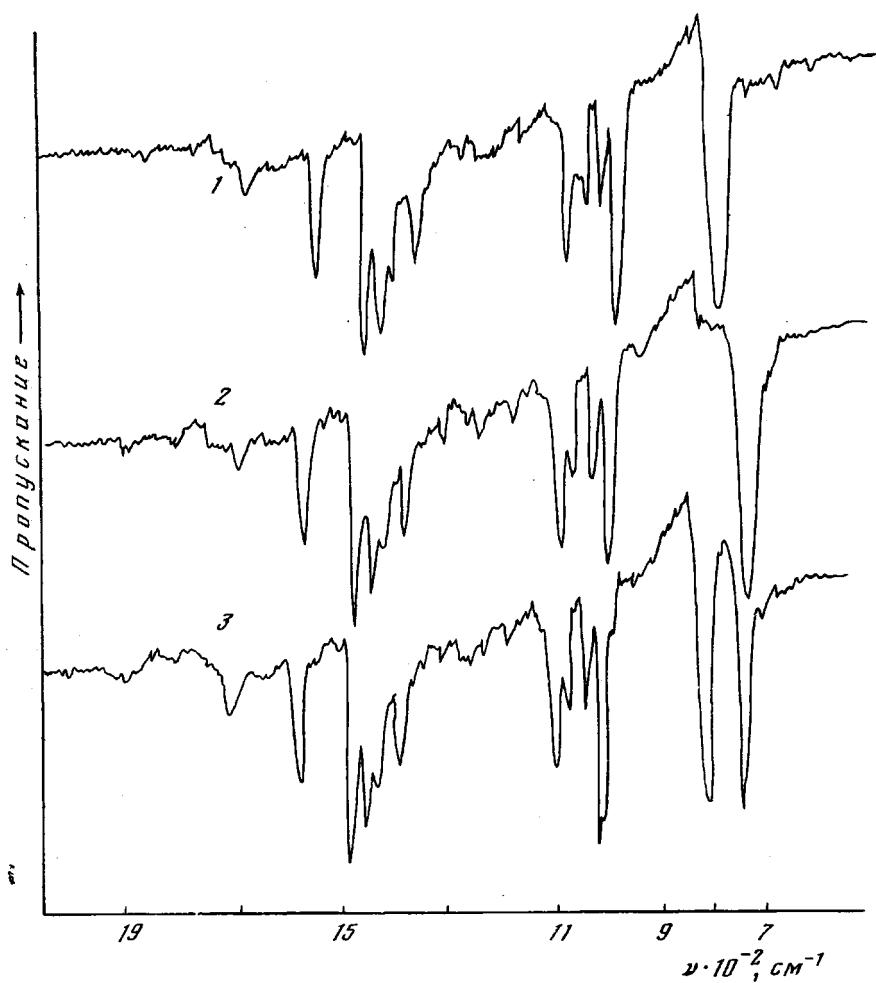


Рис. 1. ИК-спектры поли-*n*-фениленсульфида (1), поли-*o*-фениленсульфида (2), сополимерного *n-o*-фениленсульфида (3)

Таким образом, при сополиконденсации *o*- и *n*-дихлорбензолов с сульфидом натрия в данных условиях, по-видимому, мало вероятно образование макроциклических олигофениленсульфидов, поскольку побочная реакция внутримолекулярной циклизации в данном случае приводит преимущественно к получению циклического димера — тиантрена.

С целью изучения влияния изомерного состава на свойства соолигофениленсульфидов и для того, чтобы оценить относительный вклад того или другого изомера, была проведена сополиконденсация смеси 60% *n*- с 40% *o*- или *m*-дихлорбензола, а также сополиконденсация смеси всех трех изомеров дихлорбензола, содержащей 55% *n*-, 40% *o*- и 5% *m*-изомера.

Такое соотношение изомеров выбрано исходя из практических соображений, так как при промышленном получении дихлорбензолов хлорированием бензола, изомерный состав смеси соответствует примерно такому соотношению [4]. Поэтому представляло интерес исследовать возможность получения соолигофениленсульфидов из технической смеси изомеров дихлорбензолов без выделения их в индивидуальном виде.

Результаты опытов приведены в табл. 2.

При замене *o*-фениленовых фрагментов в соолигофениленсульфидах на *m*-фениленовые (табл. 2, опыты 1 и 2) повышается температура размягчения олигомеров и одновременно ухудшается их растворимость в органических растворителях, например олигомерный *n-m*-фениленсульфид в

отличие от сополимера с *o*-фениленовыми группировками был растворим в высококипящих полярных растворителях, но нерастворим в бензole и хлороформе, что не позволило определить его ММ.

Однако наиболее низкую температуру размягчения и лучшую растворимость из всех полученных соолигомерных фениленсульфидов имеет сополимер, содержащий в своем составе все три изомерные формы — *пара*-, *ортого*-, *мета*-дизамещенные фениленовые фрагменты; это обусловлено, вероятно, наибольшей неупорядочностью в упаковке макромолекул. Среднечисленная ММ этого олигомера 1090.

Однако анализ ММР тройного сополимера методом ГПХ показал, что он содержит также фракции со значительно большей ММ.

Как видно из рис. 2, *a*, распределение олигомера по ММ представляет собой довольно узкую кривую, близкую к гауссовой. Наличие же неболь-

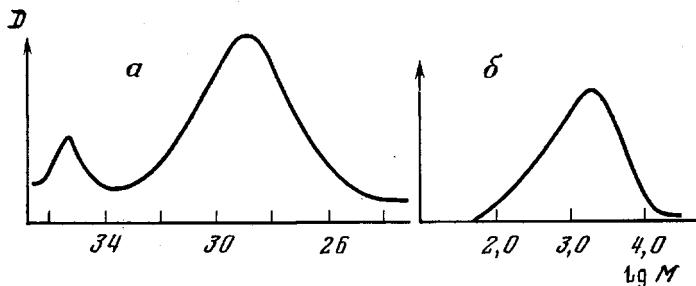


Рис. 2. Гель-хроматограмма (*a*) и дифференциальная кривая ММР (*б*) сополимерного *n-o-m*-фениленсульфида

шого пика в области низких ММ свидетельствует о присутствии в составе олигомера следов тиантрена, который был также обнаружен масс-спектрометрически. Поскольку на кривой ГПХ олигомера в области больших элюционных объемов других пиков не обнаружено, то это может свидетельствовать об отсутствии макроциклической фракции в олиофениленсульфидах.

Для расчета дифференциальной кривой ММР исходя из гель-хроматограмм, был использован образец олигомера, очищенный от следов тиантрена. Как видно из рис. 2, *б*, максимальные ММ олигомеров достигают 12 000, однако наибольшую весовую долю в олигомере составляют фракции с  $M=3000 - 3200$ .

Среднечисленные значения ММ, определенные из гель-хроматограмм, равны 1780, что несколько выше по сравнению с ММ, определенными эбуллиоскопией. Это обусловлено, по-видимому, отсутствием в использованных для ГПХ образцах олигомера следов тиантрена, который существенно понижает значения ММ при эбуллиоскопических измерениях. Значения  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_z$ , определенные из гель-хроматограмм, составляют 3580 и 6850 соответственно, коэффициент полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,01$ , что свидетельствует о сравнительно узком фракционном составе соолигомерного *n-o-m*-фениленсульфида.

Таким образом, на основе всех трех изомерных дихлорбензолов, получены низкоплавкие и растворимые соолигофениленсульфиды линейного строения с довольно узким интервалом ММР, которые могут быть использованы при их химической модификации в качестве реакционноспособных олигомеров, например, для синтеза серосодержащих блок-сополимеров или термореактивных связующих.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
29 I 1980

Кемеровский научно-исследовательский  
институт химической промышленности  
Кемеровского научно-производственного  
объединения «Карболит»

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. Полиариленсульфиды: способы получения, строение и свойства.— Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 11, с. 2065.
  2. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Коршак В. В. Синтез и некоторые свойства растворимых полифениленсульфидов.— Высокомолек. соед., А, 1975, т. 17, № 11, с. 2420.
  3. Пат. СССР № 3869434, 1975.
  4. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1971, с. 199.
  5. А. с. 627141 (СССР). Способ получения полиариленсульфидов./Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Устькачкинцев А. Н., Глебычев Б. С., Якобсон Б. В., Козан А. С., Лепилин В. Я., Мисюров В. И.— Опубл. в Б. И., 1978, № 37, с. 101.
  6. Уотамото Т., Нагаши Y., Уотамото А. A novel type of polycondensation utilizing transition metal — catalyzed C—C coupling. I. Preparation of thermostable polyphenylene type polymers.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, № 7, p. 2091.
  7. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир., 1971, с. 369.
  8. Крюгер Е. А., Беднова М. С. Скорость реакции галоидзамещенных бензольных соединений с метилатом натрия.— Ж. общ. химии, 1933, т. 3, вып. 1, с. 67.
  9. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Иванов Н. П., Ливен А. В. Об изменении реакционноспособности функциональных групп при поликонденсации дигалогенароматических соединений с сульфидом натрия.— Высокомолек. соед., Б, 1978, т. 20, № 5, с. 395.
- 

## SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF ISOMERIC COOLIGOPHENYLENE SULFIDES

Sergeev V. A., Nedel'kin V. I., Andrianova O. B., Tsryapkin V. A.,  
Yunnikov V. V., Liven A. V.

### Summary

The copolycondensation of the mixture of isomers and individual dichlorobenzenes with sodium sulfide has been studied and isomeric cooligophenyl sulfides of various structure have been synthesized. The proceeding of the side reaction of intramolecular cyclization of *o*-dichlorobenzene into tiantere during its interaction with sodium sulfide is shown being depressed at using of the mixture of *o*- and *p*-dichlorobenzene. The molecular-mass characteristics and the influence of the isomerization on the properties of oligomers formed are studied.

---