

УДК 541.64:542.954:536.4

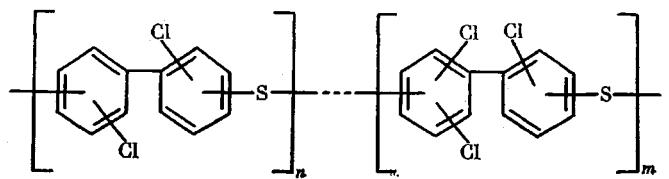
**СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ
ПОЛИХЛОР(ДИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ)**

*Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С.,
Ёрж Б. В., Юнников В. В., Батенина Н. В.*

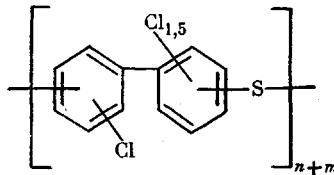
Исследованы свойства полихлор(дифениленсульфидов), полученных поликонденсацией смеси тетра- и пентахлордифенилов с сульфидом натрия, и на их основе синтезированы реакционноспособные полимеры, содержащие амино- и ненасыщенные имидогруппы. Полимеры растворимы в органических растворителях, размягчаются в интервале температур 160–200° и образуют при нагревании продукты трехмерного строения с высокой термоокислительной устойчивостью.

Ранее нами были синтезированы полихлор(дифениленсульфиды) (ПХДС) поликонденсацией смеси тетра- и пентахлордифенилов с сульфидом натрия [1]. В настоящей работе исследованы свойства ПХДС и на их основе синтезированы реакционноспособные полимеры, содержащие амино- и ненасыщенные имидогруппы.

Исходный ПХДС общей формулы



(что соответствует



где $n : m \approx 1 : 1$, $n+m \approx 10$; $M_n \approx 2500$, $M_w/M_n = 1.9-2.0$ (по данным ГПХ)) получен поликонденсацией эквимольной смеси полихлордифенилов с безводным сульфидом натрия по методике, опубликованной ранее [1]. Найдено, %: C 53,17; H 1,94; S 12,82; Cl 32,21. $C_{12}H_{5,5}Cl_{2,5}S$. Вычислено, %: C 53,29; H 2,03; S 11,87; Cl 32,81.

Синтез аминосодержащего ПХДС нуклеофильным замещением хлора в полимере 4-аминофенолятом натрия проводили в соответствии с разработанной ранее методикой [2].

ПХДС, содержащие аминогруппы, непосредственно связанные с дифенилсульфидными фрагментами, получали следующим образом.

В стальной автоклав емкостью 100 мл загружали 5,0 г (0,002 моля) ПХДС, 30 мл абсолютного этанола и после охлаждения до -40° добавляли 10 г (0,59 моля) жидкого аммиака. Автоклав герметизировали и выдерживали при 250° 4 ч. После охлаждения до комнатной температуры содержимое автоклава переносили в воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора, далее спиртом и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса. Выход 4,20 г (84,0% от загрузки ПХДС). Найдено, %: N 1,53; Cl 31,20. Вычислено из расчета 3 аминогруппы на 10 элементарных звеньев полимера, %: N 1,59; Cl 29,61. Аналогично получены аминосодержащие полимеры и при других температурах синтеза.

ПХДС с малеинимидными группировками получали по аналогии с методикой, опубликованной в работе [3], а с бис-малеинимидными группировками – в соответствии с известной реакцией полиприсоединения ароматических аминов к бис-малеинимидам в расплаве [4].

Термическую обработку ПХДС проводили при 320° на воздухе по методике, аналогичной для термообработки линейного полифениленсульфида [5] с использованием образцов, предварительно термостатированных при 150° в вакууме 1,33 Па в течение 3 ч.

Изотермический ТГА полимеров проводили на воздухе на кварцевых пружинных весах Мак-Бена (навески ~50 мг).

Термомеханические кривые сняты при нагрузке 100 г и скорости подъема температуры 70–80 град/ч (образцы в виде таблеток диаметром 4 мм, высотой 2 мм). ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках с КВг.

Известно, что поли-1,4-фениленсульфид структурируется на воздухе при температурах выше 260° преимущественно за счет гомолитического разрыва связей фенил – сера [5]. Для того чтобы оценить термореактивные свойства ПХДС, отличающихся от поли-1,4-фениленсульфида наличием электроакцепторных заместителей и меньшим содержанием сульфидной серы, была проведена их термообработка при 320° в условиях, аналогичных для поли-1,4-фениленсульфида [5].

Согласно результатам термомеханических испытаний, исходный ПХДС размягчается при 190–200°; при его термообработке температура размягчения и термомеханические кривые существенно не изменяются в зависимости от времени термообработки в выбранных условиях. В то же время содержание нерастворимой в кипящем N-метилпирролидоне гель-фракции при этом несколько возрастает и составляет 8,0 и 30,0% соответственно через 48 и 96 ч термообработки. В аналогичных условиях поли-1,4-фениленсульфид образует гель-фракцию с выходом более 90% в течение 6 ч и не течет, вплоть до температуры термического разложения. Эти результаты свидетельствуют, по-видимому, о более медленном по сравнению с поли-1,4-фениленсульфидом процессе структурирования ПХДС.

Потери в весе ПХДС возрастают с увеличением продолжительности термообработки и достигают 9,2% через 96 ч, однако элементный состав полимера при этом практически не изменяется. Химическим анализом состава выделяющихся летучих продуктов термообработки установлено практическое отсутствие в них HCl, а основное количество летучих продуктов термообработки составляют сероводород и вязкая жидкость, содержащая, по данным элементного анализа, ~55% хлора, не содержащая серы и представляющая собой, по-видимому, смесь изомеров полихлордифенила. Образование таких продуктов обусловлено деструктивными реакциями по принципу деполимеризации по концевым связям фенил – сера аналогично тому, как и при термодеструкции поли-1,4-фениленсульфида [6]. Процессу деполимеризации ПХДС благоприятствует невысокая ММ полимера (количество повторяющихся звеньев ~10), в результате чего практически каждый пятый среднестатистический разрыв сульфидной связи будет приходиться на концевую группу и сопровождается выделением летучих.

Следовательно, наряду с процессом структурирования ПХДС при 320° существенную роль играют деструктивные реакции по концевым группам, понижающие скорость основной реакции сшивания полимера.

При повышении же температуры до 350° процессы структурирования ускоряются, и уже через 6 ч термообработки образец приобретает каучукоподобные свойства, имеет на термомеханической кривой площадку в области температур 100–300°, относящуюся, по-видимому, к высокоэластическому состоянию, и до 600° его деформация составляет всего 20%. В то же время одновременно с ускорением процесса структурирования при 350° возрастает роль деструктивных реакций при термообработке, в результате чего потери в весе ПХДС достигают 12% уже через 6 ч. Следовательно, в случае ПХДС для «подавления» высокоэластических свойств, необходимых для получения теплостойких полимерных материалов, требуется весьма длительная высокотемпературная обработка полимера.

Поэтому для улучшения термореактивных свойств ПХДС нам казалось весьма целесообразным ввести в них полимераналогичными превращениями полимеризационноспособные малеинимидные группировки.

С этой целью нуклеофильным замещением атомов хлора в ПХДС

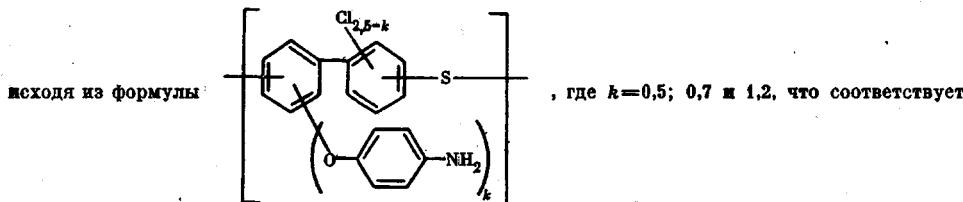
4-аминофенолятом натрия были получены с количественным выходом ПХДС-амины, некоторые свойства которых представлены в таблице. Наличие первичных аминогрупп в полимерах было показано результатами элементного анализа и на основании данных ИК-спектров, в которых кроме полос поглощения, характерных для исходных ПХДС [1], имеются дополнительные полосы поглощения в области 1240 и 3360 см⁻¹, характерные для валентных колебаний простой эфирной связи и соответственно первичной ароматической аминогруппы [7].

Из таблицы видно, что в зависимости от соотношения ПХДС : 4-аминофенолят натрия содержание аминогрупп в ПХДС-аминах изменяется от 5 до 12 на 10 элементарных звеньев полимера, т. е. по данной реакции можно

Условия синтеза и некоторые свойства ПХДС-аминов

Образец, №	Соотношение ПХДС : 4-аминофенолят, осново-моль : моль	Мольное соотношение Cl в ПХДС : 4-аминофено-лят	Содержание азота в ПХДС-аминах *, %	Содержание аминогрупп на 10 звеньев полимера	Конверсия 4-аминофенолята, % от теорети-ческого, исходя из соотношения реагентов
1	1 : 0,5	5,00	2,50 2,27	5	100
2	1 : 1,0	2,50	3,07 3,04	7	70
3	1 : 2,0	1,25	4,70 4,68	12	60

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено. Расчет содержания азота проводили,



полимерам 1, 2 и 3 в таблице.

ввести несколько больше аминогрупп, чем одну на элементарное звено. Однако введение второй аминогруппы в дифениленсульфидный фрагмент существенно затруднено, что находит свое отражение в понижении конверсии 4-аминофенолята с увеличением содержания аминогрупп в полимерах. Например, при мольном соотношении хлора в ПХДС к 4-аминофенолят натрия расходуется на замещение хлора, в то время как при соотношении хлора к 4-аминофеноляту 2,5 и 1,25 (таблица, опыты 2 и 3) конверсия 4-аминофенолята в тех же условиях составляет всего 70 и 60% соответственно. Это обусловлено, по-видимому, пространственным экранированием, а также дезактивацией оставшихся атомов хлора электронодонорным 4-аминофениленоксидным заместителем.

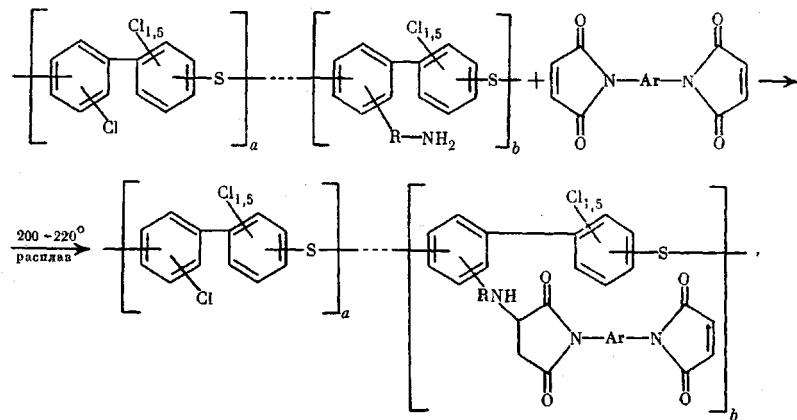
ПХДС-амины, содержащие аминогруппу, связанную непосредственно с дифениленсульфидным звеном полимера, были получены также с выходом 84—87% прямым аминированием ПХДС избытком спиртового раствора амиака под давлением по аналогии с известной реакцией нуклеофильного замещения активированных атомов хлора в ароматических соединениях на аминогруппу [8]. Прямое аминирование ПХДС в данных условиях позволяет вводить 2—4 аминогруппы на каждые 10 элементарных звеньев полимера. При этом повышение температуры с 250 до 300° сопровождается увеличением содержания аминогрупп в полимере с 1,5 до 2,0 вес. %. Использование катализатора нуклеофильного замещения — одинохлористой меди при температуре синтеза 250° приводит примерно к такому же увеличению содержания аминогрупп в полимерах, что и при повышении температуры синтеза на 25°.

Полученные ПХДС-амины представляют собой аморфные порошки серого или коричневого цвета, растворимые в ТГФ, ароматических и галоидированных углеводородах, но нерастворимые в ацетоне, спирте и эфире. Согласно результатам термомеханических испытаний, ПХДС-амины размягчаются в зависимости от строения при 165–265°, но не структурируются с заметной скоростью при дальнейшем нагревании до температуры выше 300°.

С целью придания ПХДС-аминам термореактивных свойств было проведено их дальнейшее полимераналогичное превращение — ацилирование аминогрупп малеиновым ангидридом в растворе N-метилпирролидона с образованием соответствующих полiamидокислот и циклизацией их в малеинимидные группировки. В ИК-спектрах полученных полимеров содержатся довольно интенсивные полосы поглощения в области 1710 и 1780 см⁻¹, характерные для валентных колебаний карбонильных групп малеинимидных циклов. Хорошая растворимость полученных таким образом ПХДС-малеинимидов в органических растворителях свидетельствует об отсутствии спиральных фрагментов в полимерной структуре.

Согласно результатам термомеханических испытаний, ПХДС-малеинимиды размягчаются при 160–210°, но не текут и, по-видимому, отверждаются, так как не достигается 100%-ной деформации образцов. При отверждении ПХДС-малеинимидов при 220° в течение 8 ч были получены полимеры трехмерного строения, не размягчающиеся независимо от строения до температуры разложения (выше 500°). Ополноте структурирования отверженных полимеров свидетельствует также высокое содержание гель-фракции, составляющее 96–97 вес. %.

Термореактивные полимеры, содержащие в цепи полимеризационно-способные бис-малеинимидные группировки и вторичные аминогруппы, были получены также путем обработки расплава ПХДС-аминов эквимольным по отношению к аминогруппам количеством N,N'-(4,4'-дифенилметан)бис-малеинимида. Предполагалось, что прививка бис-малеинимидных звеньев будет происходить за счет нуклеофильного присоединения первичных аминогрупп полимеров к одной двойной связи бис-малеинимида по следующей схеме:



где Ar = -C6H4-CH2-C6H4-; R = -O-C6H4- или прямая связь C_{аром}—N.

Полученные таким образом ПХДС-бис-малеинимиды были растворимы на стадии форполимера в органических растворителях, их ММ, определенная эбулиоскопией в растворе в хлороформе, составляла 3000. В ИК-спектрах переосажденных полимеров имеются довольно интенсивные полосы поглощения 1710 и 1780 см⁻¹, характерные для колебаний карбонильных групп малеинимидных циклов.

После отверждения при 220° ПХДС-бис-малеинимиды содержат 92–96 вес. % нерастворимой в кипящем бензole гель-фракции и не размягчаются, по данным термомеханических испытаний, до температуры разложения (выше 500°). При этом отверждение малеинимидсодержащих

полимеров происходит без выделения низкомолекулярных продуктов, по-видимому, за счет полимеризации двойных связей малеинимидных циклов.

Отверженные ПХДС-малеинимиды и ПХДС-бис-малеинимиды являются негорючими продуктами и, по данным динамического ТГА, на воздухе не имеют потерь в весе до температуры 350°; при 400° потери в весе составляют ~5%, и до температуры 600° полимеры практически полностью разлагаются. В изотермических же условиях на воздухе при 350° потери в весе отверженных малеинимидсодержащих ПХДС составляют 4–5% за 3 ч испытания, т. е. их термостойкость находится на уровне поли-1,4-фениленсульфида [9].

Таким образом, на основе полихлор(дифениленсульфидов) синтезированы реакционноспособные полимеры, содержащие амино- и ненасыщенные имидогруппы. Полимеры растворимы в органических растворителях, размягчаются в интервале температур 160–200° и образуют при нагревании продукты трехмерного строения с высокой термоокислительной устойчивостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 309.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутамян С. С., Никитина В. Ю., Ливен А. В., Юнников В. В. Ерж. Б. В. А. с. 857162 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 31, с. 119.
3. Kwiatkowski G. T., Robenson L. M., Brode G. L., Bedwin A. W. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 4, p. 961.
4. Holub F. F., Pauze D. R. Pat. 3738969 (USA).—Опубл. в РИЖХим., 1974, 11C318П.
5. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 396.
6. Гаваллии В. Б., Журавлева И. В., Павлова С.-С. А., Неделькин В. И., Сергеев В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2121.
7. Сильверстайн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, с. 196.
8. Будний И. В., Миронов Г. С., Фарберов М. И. Ж. прикл. химии, 1972, т. 45, вып. 12, с. 2704.
9. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 533.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Кемеровское научно-производственное
объединение «Карболит»

Поступила в редакцию
21.IV.1982

SYNTHESIS AND THERMAL PROPERTIES OF REACTIVE POLYCHLORODIPHENYL SULFIDES)

Sergeev V. A., Nedel'kin V. I., Arustamyan S. S.,
Yorzh B. V., Yunnikov V. V., Batenina N. V.

Summary

The properties of polychloro(diphenyl sulfides) prepared by polycondensation of the mixture of tetra- and pentachlorodiphenyls with sodium sulfide have been studied, and from these products the reactive polymers containing amine and unsaturated imide groups have been synthesized. The polymers are soluble in organic solvents, are softened in the 160–200° temperature range and form under heating the products of three-dimensional structure with high thermooxidative stability.