

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириленко Ю. К., Пляшкевич Л. А., Мойса В. А., Батикьян Е. А., Чайсер М. Г., Черкашин М. И. В кн.: III Междунар. симп. по хим. волокнам.— Калинин, 1981. 48 с. (Препринт ВНИИСВ).
2. Банзыров Г. И., Черкашин М. И., Берлин А. А. Изв. АН СССР. Серия хим., 1968, с. 2705.
3. Симонеску Хр., Дмитреску Св., Нигулеску И., Перчек В., Григораш М., Лянэ М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 790.
4. Hatch L. F., Gardner P. D., Gilbert R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 81, № 12, p. 5943.
5. Гамазина В. Н., Вольф Л. Н., Меос А. И., Кириленко Ю. К. Ж. прикл. химии, 43, 1417, 1970, т. 23, № 8, с. 1417.

Научно-производственное
объединение «ХИМВОЛОКНО»

Поступила в редакцию
1.XII.1982

УДК 541.64:546.22

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ ИЗ БЕНЗОЛА И ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Гасанов Р. Г.

Как известно, получение полифениленсульфидов (ПФС) в настоящее время основано на поликонденсации функциональных производных ароматических углеводородов с соединениями серы или на гомополиконденсации серосодержащих мономеров [1]. Такие соединения в ряде случаев получают многостадийным синтезом. Поэтому представляло интерес осуществить прямой синтез ПФС непосредственно из бензола и серы.

Впервые взаимодействие бензола и серы в присутствии AlCl_3 при температуре $\sim 80^\circ$ было описано Фридлем и Крафтсом в 1878 г. [2, 3] и затем подробно изучено рядом других авторов [4–6]. Основными продуктами в данной реакции являются сероводород, дифенилсульфид (ДФС), тиантрен (ТА), а также некоторое количество дифенилдисульфида (ДДС), тиофенола (ТФ) и изотиантрена.

Известно образование ПФС при действии AlCl_3 на ДФС или ТА при $T \geq 200^\circ$ [7–10]. В связи с этим прямой синтез ПФС из бензола и серы в присутствии AlCl_3 проводили первоначально при кипении бензола, а затем (после отгонки непрореагировавшего бензола) при $175\text{--}250^\circ$. В результате были получены с выходом более 95% высокоплавкие, частично растворимые в органических растворителях кристаллические порошки светло-серого цвета, не имеющие ди- и полисульфидных связей (проба с литийалюмогидридом [11]). Содержание серы в образцах после экстракции сероуглеродом составляет 36–41%, т. е. $\sim 1,4\text{--}1,6$ атома серы на одно бензольное кольцо. ММ растворимых в бензоле продуктов конденсации 900–1100 (эбулиоскопия), что соответствует степени поликонденсации $\sim 7\text{--}9$. В отличие от кристаллических полимеров растворимые в бензоле олигомеры аморфны и размягчаются до 200° . ИК-спектры полимерных продуктов аналогичны спектрам ПФС циклоцепного строения, синтезированных нами ранее гомополиконденсацией ДФС [7, 8] или ТА [9, 10] в присутствии AlCl_3 , и содержат полосы поглощения 760, 820 и 880 см^{-1} (деформационные C—H-колебания соответственно 1,2-, 1,4- и полизамещенных бензольных колец), 1100 cm^{-1} (валентные колебания связи фенил—сера), 1340, 1430 и 1570 см^{-1} (скелетные C—C-колебания бензольных колец). Полосы поглощения тиольных групп ($2500\text{--}2600 \text{ см}^{-1}$) в ИК-спектрах отсутствуют.

Таким образом, получающаяся при 80° смесь первичных продуктов сульфидирования бензола без последующего дополнительного введения

катализатора при 175–250° подвергается дальнейшим превращениям с образованием в итоге ПФС циклоцепного строения с политиантреновыми группировками в цепи. Чтобы оценить относительный вклад каждого из промежуточных соединений в образование ПФС, была проведена поликонденсация индивидуальных ДФС, ТА, ДДС, ТФ, а также (для сравнения) бензола с серой в одинаковых условиях. Результаты опытов приведены в таблице. Видно, что не только ДФС и ТА, но и ДДС и ТФ образуют в данных условиях ПФС с количественным выходом. При этом полимеры на основе двух последних соединений имеют лучшую растворимость и текучесть, что в сочетании с относительно низким содержанием серы указывает на большее содержание в них нециклических фрагментов по сравнению с ПФС на основе ДФС и ТА. Следует отметить, что ИК-спектры всех приведенных в таблице полимеров, а также их дифрактограммы аналогичны. Дифрактограммы всех продуктов содержат основной кристаллический пик ($2\theta=13,2-13,5^\circ$) и аморфное гало (центр гало $2\theta=24^\circ$).

**Влияние строения исходных соединений на выход и свойства ПФС
(225°, 4 ч, концентрация AlCl_3 10 мол. %)**

Исходные соединения	Выход ПФС, %	T° размягч (из термомеханических кривых)	Растворимость в бензole, %	S, %
Бензол и сера *	95,10	280–300	17,2	41,71
Бензол и сера **	95,60	>500 ***	15,8	41,07
Дифенилсульфид	64,56	430–450	27,3	39,51
Тиантрен	66,80	>500 ***	16,5	41,40
Дифенилдисульфид	85,69	410–430	36,2	38,59
Тиофенол	79,21	390–400	45,0	36,93

* Продолжительность конденсации при 80° 6 ч; ** 12 ч.

*** Разложение.

Получение близких по структуре и свойствам полимеров из различных исходных мономеров обусловлено тем, что при нагревании ДФС, ДДС, а также ТФ с AlCl_3 , во всех случаях промежуточным продуктом поликонденсации является ТА, который был нами выделен из реакционной массы и охарактеризован. Образование ТА из ДФС и AlCl_3 , описано нами ранее [8], а из ДДС, ТФ и AlCl_3 , известно из литературы [12]. Однако не только образование ТА в качестве промежуточного продукта обуславливает аналогичность строения синтезированных ПФС. Известно, что ТФ, ДФС, ДДС, а также непосредственно ТА образуют довольно устойчивые окрашенные в фиолетовый цвет комплексные соединения с AlCl_3 [5, 6]. Показано, что комплексы ТА, ДДС и ТФ парамагнитны [13]. Методом ЭПР нами установлено, что комплекс ДФС с AlCl_3 , также парамагнитен при 20° на воздухе. На рис. 1, а приведен спектр ЭПР радикалов, образующихся при взаимодействии ДФС, ДДС и ТА с AlCl_3 , ($g=2,0092$), и на рис. 1, б – спектр ЭПР радикалов, получающихся при взаимодействии ТФ с AlCl_3 ($g=2,0090$). При добавлении AlCl_3 к суспензии элементарной серы в бензоле при комнатной температуре по истечении некоторого времени образуются парамагнитные частицы (синглет, $g=2,0180$). При нагревании этой смеси в резонаторе спектрометра при 50° в течение нескольких минут в спектре ЭПР кроме синглета с $g=2,0180$ появляется сигнал, характеризующийся такими же параметрами, как и парамагнитные частицы, получающиеся при взаимодействии ДФС, ДДС и ТА с AlCl_3 (рис. 1, а), а смесь при этих условиях приобретает такую же фиолетовую окраску.

Важно отметить, что как и индивидуальные ароматические сульфиды, ПФС также образует в суспензии в бензоле окрашенное в сине-фиолетовый цвет комплексное соединение с AlCl_3 . Этот полимерный комплекс устойчив на воздухе и парамагнитен при комнатной температуре (рис. 2,

$g=2,0122$). При добавлении нуклеофилов, например пиридина или анилина, к описанным комплексам ароматических сульфидов и ПФС с AlCl_3 , исчезает характерная для них окраска, а сигналы в спектре ЭПР уменьшаются, что может свидетельствовать о катион-радикальной природе этих комплексов.

Поскольку при получении ПФС элементарная сера количественно расходуется при конденсации с бензолом при 80° , рост полимерных цепей в процессе высокотемпературной поликонденсации происходит, по-видимому, за счет превращения комплексов ароматических сульфидов с AlCl_3 с выделением бензола в качестве побочного продукта.

При изучении влияния условий поликонденсации бензола с серой на свойства образующихся ПФС было найдено, что при изменении продолжи-

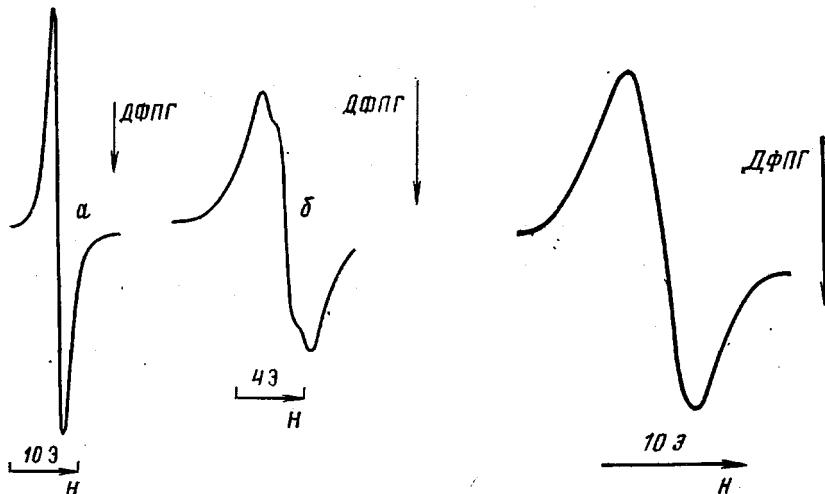


Рис. 1. Спектры ЭПР комплексов ароматических сульфидов с AlCl_3 : *a* – ДФС, ДДС или ТА с AlCl_3 ; *b* – ТФ с AlCl_3

Рис. 2. Спектр ЭПР комплекса ПФС с AlCl_3

тельности первой стадии конденсации (при 80°) от 2 до 12 ч, а второй – от 2 до 6 ч, а также при повышении температуры второй стадии от 175 до 250° содержание растворимой в бензоле фракции ПФС уменьшается от 100 до 10% , а температура размягчения (по термомеханическим кривым) возрастает от 340° до температуры термодеструкции полимера ($>600^\circ$). В то же время выход и содержание серы в ПФС примерно одинаковы во всех случаях (свыше 95 и 37 – 41% серы соответственно).

Таким образом, в работе получены ПФС непосредственной поликонденсацией бензола с элементарной серой и показано, что легко образуются парамагнитные комплексы первичных продуктов сульфидирования бензола и полиариленсульфидов с AlCl_3 .

Использовали бензол спектроскопической чистоты, элементарную серу и AlCl_3 квалификации х.ч. и ч. соответственно. ДФС и ТФ перегоняли в вакууме, а ДДС перекристаллизовывали из этанола. Получение ТА описано ранее [10].

Синтез ПФС из бензола и серы. В колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой, вводом аргона, термометром и обратным холодильником, загружали 26,6 мл (0,3 моля) бензола, 3,20 г (0,1 моля) элементарной серы, 1,33 (0,01 моля) безводного AlCl_3 и нагревали содержимое колбы при перемешивании в токе аргона при 80° в течение 6 ч. Избыточный бензол отгоняли, оставшуюся реакционную массу перемешивали при 225° 4 ч, после охлаждения до 100° обрабатывали разбавленной (1:3) соляной кислотой, затем водой до отсутствия ионов хлора, 250 мл этанола и сушили при 60° до постоянного веса. Выход порошкообразного ПФС 3,28 г (95,1% от теоретического). Содержание серы 41,71%. Содержание растворимой в бензоле фракции 17,2%.

ПФС из ДФС, ДДС, ТФ и ТА получали аналогично опубликованным методикам [7, 9].
Спектры ЭПР получали на спектрометре РЭ-1306.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 11, с. 2065.
2. Fridel C., Crafts J. M. Compt. rend., 1878, t. 86, p. 884.
3. Fridel C., Crafts J. M. J. Chem. Soc. Abstrs, 1878, v. 34, p. 670.
4. Genvreese P. Bull. Soc. chim. France. Ser. 3, 1897, t. 17, p. 599.
5. Boeseken J. Recueil. trav. chim., 1905, t. 24, p. 221.
6. Dougerty G., Hammond P. D. J. Amer. Chem. Soc., 1935, v. 97, № 1, p. 117.
7. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Ненашев С. А., Коршак В. В. А. с. 509619 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1976, № 13, с. 93.
8. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2754.
9. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Лепилин В. Я. А. с. 659582 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 16, с. 119.
10. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Лепилин В. Я. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 4, с. 252.
11. Глуховской В. С., Костин Э. С., Юкельсон И. И. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 2, с. 136.
12. Wejchan-Judek M., Rogal E., Zuk A. Polymer, 1981, v. 22, № 6, p. 845.
13. Hirshon J. M., Gardner D. M., Fraenkel C. R. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 16, p. 4115.

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

Поступила в редакцию
1.XII.1982

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИД — ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД — ПОЛИБУТАДИЕНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Волегова И. А., Годовский Ю. К., Аксенов А. Н.,
Сторожук И. П., Коршак В. В.

В работе [1] исследовался фазовый состав полиариленсульфоноксид — полиэтиленоксидных (ПАСО — ПЭО) блок-сополимеров полиблочной структуры и было установлено, что закономерности аморфно-аморфного и аморфно-кристаллического фазовых разделений в значительной мере определяются взаимной растворимостью компонентов. Данная работа является продолжением изучения характера фазовых разделений блок-сополимеров ПАСО — ПЭО. Она посвящена сравнительному исследованию вышеуказанных и трехкомпонентных полиблочных полиариленсульфоноксид — полиэтиленоксид — полибутадиеновых (ПАСО — ПЭО — ПБ) блок-сополимеров. Параметр растворимости ПБ $\delta=17,1$ ($\text{Дж}/\text{см}^3$) $^{1/2}$, сильно отличающийся от параметров растворимости двух других компонентов ($\delta_{\text{пасо}}=21,7$; $\delta_{\text{пэо}}=21,3$), обусловливает несовместимость ПБ-блока с ПАСО- и ПЭО-блоками даже при малых значениях ММ.

Синтез блок-сополимеров ПАСО — ПЭО — ПБ осуществлялся одностадийным способом путем взаимодействия эквимольной смеси олигоариленсульфоноксиддиола, олигоэтиленоксиддиола и олигобутадиендиола с 1,6-гексаметилендиизоцианатом [2]. Общая структурная формула трехкомпонентных блок-сополимеров имеет вид

