

радиусом диффундирующей частицы, а также толщиной макромолекулы и относительным временем жизни контакта полимер — растворитель. По экспериментальным значениям  $B$  можно, зная  $r$  и  $R$ , определить относительное время жизни  $\tau_b/\tau_a$  по соотношению (5). Полученные значения  $\tau_b/\tau_a$  для различных полимеров представлены в табл. 2. Там же даны необходимые для расчетов величины. Объем повторяющегося звена макромолекул найден по методике инкрементов [11].

Наибольшими значениями  $\tau_b/\tau_a$  обладают полимеры с сильным межмолекулярным взаимодействием, для характеристики которого в табл. 2 приведены значения плотности энергии когезии, равные квадрату параметров растворимости. Также видно, что между параметром  $B$  и значениями сегмента Куна, определяющего статическую гибкость макромолекул, корреляции не наблюдается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Безруков О. Ф., Будтов В. П., Николаев Б. И., Фоканов В. П. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 876.
2. Nyström R., Moseley M. E., Stilbs P., Roots A. Polymer, 1981, v. 22, № 2, p. 218.
3. Wang J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 19, p. 4755.
4. Mackie J. S., Mears P. Pros. Roy. Soc. A, 1955, v. 232, p. 498.
5. Ogston A. G., Preston B. N., Wells J. D. Pros. Roy. Soc. Lond. A, 1973, v. 333, p. 297.
6. Muhr A. H., Blanshard J. M. V. Polymer, 1982, v. 23, № 7, p. 1012.
7. Пименов Г. Г., Ибрагимов Ч. И., Масимов Э. А. В кн.: Тез. докл. II науч.-техн. конф. по пластификации полимеров. Казань: КИСИ, 1984, с. 38.
8. Азанчевев Н. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1982. 120 с.
9. Moseley M. E., Stilbs P. Chem. Scripta, 1980, v. 16, p. 114.
10. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 24.
11. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981, с. 419.
12. Kosfeld R., Schlegel J. Angew. Makromolek. Chemie, 1973, B. 29/30, № 432, S. 105.
13. Laurent T. C., Björk J., Pietruszkiewicz A., Persson H. Biochim. Biophys. Acta, 1963, v. 78, № 2, p. 351.
14. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971, с. 422.
15. Петропавловский Г. А. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 3, с. 864.
16. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 136.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
22.I.1985.

УДК 541.64:546.621

#### О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПОЛИ-1,4-ФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА В ПРИСУТСТВИИ $\text{AlCl}_3$

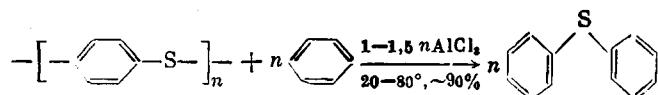
Сергеев В. А., Неделькин В. И., Ёрж Б. В.,  
Юнников В. В., Гаврилин Г. Ф.

В последнее время разработан ряд методов синтеза полиариленсульфидов (ПАС), основанных на реакциях электрофильного замещения с использованием  $\text{AlCl}_3$  в качестве катализатора. ПАС в присутствии  $\text{AlCl}_3$  получают окислением тиофенола тионилхлоридом [1, 2], гомополиконденсацией дифенилсульфида [3, 4] или циклических ароматических сульфидов [5, 6], а также прямым полисульфидированием серой 1,3-ксилола [7] или бензола [8–10]. В настоящей работе установлено, что в этих реакциях  $\text{AlCl}_3$  явля-

ется не только катализатором, но и активно влияет на химическое строение полимера.

Подобно индивидуальным ароматическим сульфидам [9] линейный поли-1,4-фениленсульфид (ПФС), полученный из 1,4-дихлорбензола и сульфида натрия [11], взятый нами в качестве модельного соединения, образует с  $\text{AlCl}_3$  в суспензии в бензole окрашенное комплексное соединение. Этот полимерный комплекс довольно устойчив на воздухе и парамагнитен при комнатной температуре (синглет с  $g=2,0122$ ). Его  $g$ -фактор совпадает с  $g$ -фактором катион-радикалов, в которых неспаренный электрон центрирован на атомах серы [12]. При добавлении нуклеофилов (пиридин, анилин) исчезает характерная для комплекса окраска и сигнал в спектре ЭПР, что свидетельствует, по-видимому, о катион-радикальной природе этого полимерного комплекса.

Дальнейшее перемешивание ПФС с 1–1,5 моля  $\text{AlCl}_3$  (на элементарное звено) при комнатной температуре в суспензии в бензоле приводит к деструкции полимерной цепи и образованию в итоге дифенилсульфида, который был количественно выделен и охарактеризован. Неожиданно оказалось, что выход дифенилсульфида превышает массу исходного ПФС в ~1,6 раза, что указывает на участие растворителя в образовании дифенилсульфида. Таким образом, обнаружена реакция легкого тиофенилирования ароматического углеводорода полимером по общей схеме



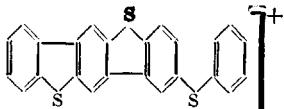
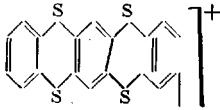
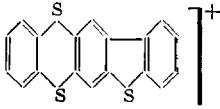
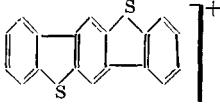
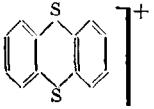
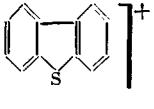
Масс-спектральным анализом остатка, образующегося после отгонки дифенилсульфида, установлено, что побочно в количестве ~5% от массы дифенилсульфида образуются 1,4-бис-(фенилтио)бензол ( $M^+=m/z$  294 – относительная интенсивность 100%), 4,4'-бис-(фенилтио)дифенилсульфид ( $M^+=m/z$  402–2,5%), тиантрен ( $M^+=m/z$  216–26,0%), а также хлорзамещенные ароматические сульфиды, образующиеся, по-видимому, за счет концевых атомов хлора в исходном ПФС: 4-хлордифенилсульфид ( $M^+=m/z$  220–14,0%), 4-хлор-4'-фенилтио(дифенилсульфид) ( $M^+=m/z$  328–3,7%) и 4,4'-дихлордифенилсульфид ( $M^+=m/z$  254–1,2%). При повышении температуры до  $80^\circ$  количество остатка после отгонки дифенилсульфида уменьшается до 3% и в его масс-спектрах понижается интенсивность пиков ионов трех- и четырехъядерных олигофениленсульфидов при одновременном возрастании интенсивности пика иона тиантрена. При замене бензола на нитробензол нитродифенилсульфид не образуется (выделен исходный полимер), что указывает на электрофильный механизм замещения.

Окрашенный в зеленый цвет твердый парамагнитный комплекс образуется также при смешении эквимольных количеств порошкообразных ПФС и  $\text{AlCl}_3$ . При нагревании этого комплекса в инертной среде его цвет меняется на сине-фиолетовый и при  $120$ – $135^\circ$  реакционная масса переходит в вязкотекучее состояние, в то время как исходный ПФС не плавится до  $280^\circ$ . После 4 ч перемешивания при  $130$ – $135^\circ$  и после разложения комплекса водой из реакционной массы был выделен (возгонкой в вакууме 1,33 Па при  $100^\circ$  с последующей перекристаллизацией из этанола) тиантрен с выходом ~70% от исходного ПФС.

При повышении температуры до  $200$ – $250^\circ$  продуктами реакции ПФС с  $\text{AlCl}_3$  в расплаве являются не низкомолекулярные сульфиды, а полимеры, строение которых отличается от строения исходного ПФС. При этом процесс сопровождается отгонкой из реакционной массы бензола, выделением  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и приводит к образованию частично растворимого полимера, не размягчающегося (по термомеханическим кривым) до температуры разложения ( $>500^\circ$ ). Согласно ИК-спектрам, полимер содержит связи фенил-серы ( $1090 \text{ cm}^{-1}$ ), орто- и полизамещенные бензольные кольца (760, 810

и  $870 \text{ см}^{-1}$ ), т. е. те же группировки, что и ПАС, полученные из дифенилсульфида, тиантрена или бензола и серы в тех же условиях [4, 6, 9]. По данным масс-спектрометрии (таблица) растворимая в бензоле фракция полимера (7–8% от массы) содержит преимущественно циклические ароматические сульфиды тиантренового и дибензотиофенового типа. При этом наибольшую интенсивность в масс-спектре имеют пики ионов соединений

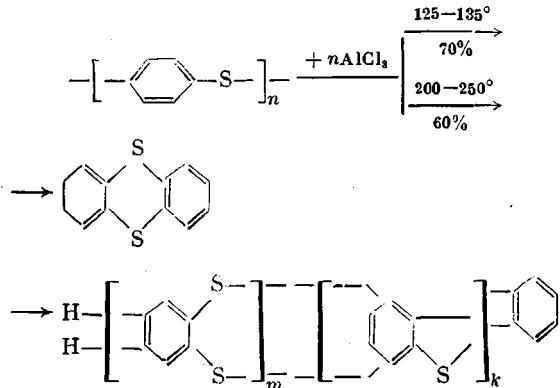
**Масс-спектр растворимой фракции полимера, полученного из ПФС и  $\text{AlCl}_3$  (1:1, моля) при  $225^\circ$  в течение 4 ч  
(Температура напуска  $275^\circ$ )**

<i>m/z</i>	Относительная интенсивность, %	Типы структуры $M^+$ или фрагмента
398	12,7	
354	23,6	
322	65,6	
290	100,0	
216	27,3	
184	37,2	

с дибензотиофеновой структурой, что в сочетании с меньшим, чем для политиантрена содержанием серы в полимере (~27%) указывает на присутствие дибензотиофеновых фрагментов в исследуемой фракции полимера. Поскольку ПАС, полученные электрофильным замещением в аналогичных условиях, содержат преимущественно тиантреновые циклы в цепи [13], образование дибензотиофеновых группировок в полимере в данном случае происходит, по-видимому, за счет дегидрирующего действия  $\text{AlCl}_3$  [14], количества которого на одно фениленсульфидное звено ПФС в 10 раз больше, чем в синтезе циклоцепных ПАС из дифенилсульфида, тиантрена или бензола и серы. Вследствие реакции дегидрирования ароматических ядер не исключена также возможность сшивки полимерных цепей за счет образования углерод-углеродных межцепных связей. Тот факт, что в масс-спектре растворимой фракции полимера не содержатся пики ионов линейных или макроциклических олигофениленсульфидов формулы  $-[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-]_n-$

при  $n > 2$ , характерных для исходного ПФС [15], свидетельствует о глубокой химической перестройке полимера в данных условиях.

Таким образом, при взаимодействии в массе с  $\text{AlCl}_3$ , ПФС в зависимости от температуры деструктирует с образованием тиантрена или претерпевает внутримолекулярную циклоконденсацию в полимер преимущественно с дибензотиофеновыми и тиантреновыми группировками в цепи по следующей общей схеме:



Возможно, что образование тиантреновых фрагментов в цепи полимера обусловлено химической деструкцией исходного ПФС до тиантрена с последующей его поликонденсацией под действием  $\text{AlCl}_3$ .

Авторы выражают благодарность Ю. С. Некрасову и Р. Г. Гасанову за помощь в спектральных исследованиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wejchan-Judek M., Rogal E. Polymer Commun., 1984, v. 25, № 2, p. 53.
2. Wejchan-Judek M., Rogal E., Zuk A. Polymer, 1981, v. 22, № 6, p. 845.
3. 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.
4. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2754.
5. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Лепилин В. Я. А. с. 659582 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 16, с. 119.
6. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Лепилин В. Я. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 4, с. 252.
7. Юкельсон И. И., Глуховской В. С., Федотова Л. В. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 2, с. 116.
8. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Новиков В. У., Пилипенко Н. А. А. с. 1027175 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1983, № 25, с. 89.
9. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Гасанов Р. Г. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 10, с. 789.
10. Cleary J. W. Polymer Preprints, 1984, v. 25, № 2, p. 37.
11. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И., Коган А. С., Ткаченко А. С., Мисюров В. И., Якобсон Б. В., Глебычев Б. С. А. с. 583141 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1977, № 45, с. 93.
12. Kispert L. D., Files L. A., Frommer J. E., Shacklette L. W., Chance R. R. J. Chem. Phys., 1983, v. 78, № 8, p. 4858.
13. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Сизой В. Ф., Некрасов Ю. С., Цыряпкин В. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 277, № 4, с. 913.
14. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. 3-е изд. М.: Химия, 1968, с. 736.
15. Reents W. D., Kaplan M. L. Polymer, 1982, v. 23, № 2, p. 310.

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

Поступила в редакцию  
25.I.1985

Кемеровское научно-производственное  
объединение «Карболит»