

УДК 541.64:542.954

© 1992 г. В. И. Неделькин, А. В. Тарасов, Г. Н. Тимошенко,  
Ю. А. Москвичев, В. А. Сергеев

## СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИСУЛЬФИДСУЛЬФОНОВ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ

Полиприсоединением 4,4'-дитиодифенилоксида к 4,4'-бис-(винилсульфонил)дифенильным мостиковым соединениям синтезирован ряд новых полисульфидсульфонов с  $M = (10-12) \cdot 10^3$ , содержащих ароматические и метиленовые фрагменты в основной цепи. Направление реакции полиприсоединения и строение образующихся продуктов предварительно исследованы на модельных соединениях. Изучены термические свойства полисульфидсульфонов. Установлено, что разложение их начинается при температурах выше 250°. Полученные полимеры имеют меньшую термическую устойчивость по сравнению с полностью ароматическими поли-1,4-фениленсульфидсульфонами.

Ароматические полимеры с сульфидными и сульфоновыми мостиками в основной цепи относятся к новому поколению теплостойких конструкционных материалов [1]. Синтез полиариленсульфонсульфидов в настоящее время осуществляют поликонденсацией дигалогендифенилсульфона с сульфидом натрия или с солями дитиофенолов. В этой работе для получения полисульфидсульфонов с ароматическими фрагментами в цепи использована реакция нуклеофильного полиприсоединения.

Реакция нуклеофильного полиприсоединения тиольных групп дитиолов к электронодефицитным двойным связям дивинильных соединений широко используется для синтеза ряда серосодержащих полимеров [1].

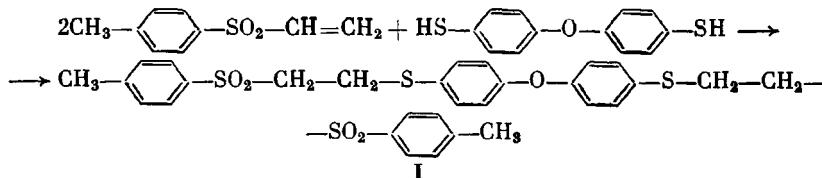
В качестве электроноакцепторных активирующих группировок при двойных связях использованы нитрогруппы [2, 3], нитрильные группы [2, 3], карбонильные группы в амидах [4], сложных эфирах [5], бисмалиенимидах [6].

Кроме того, весьма активными в реакциях полиприсоединения являются двойные связи в дивинилсульфоксидах [7] и дивинилсульфоне [8].

Для активации двойных связей в дивинильных ароматических соединениях сульфоновая группа использована только в 4,4'-бис-(винил)дифенилсульфоне [8], однако активирующее влияние  $\text{SO}_2$ -группы в этом соединении через ароматическое кольцо весьма ослаблено, что приводит к получению низкомолекулярных полимеров.

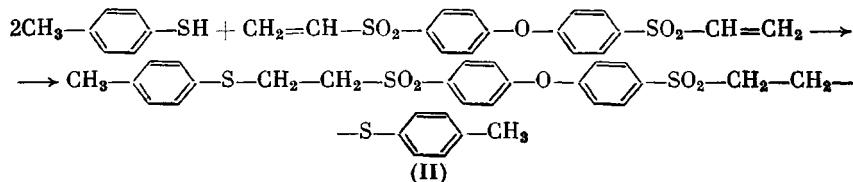
В связи с этим мы считали целесообразным использовать в реакции полиприсоединения с дитиофенолами ароматические соединения, содержащие  $\text{SO}_2$ -группу непосредственно у двойной связи.

С целью изучения особенностей реакции присоединения ароматических дитиолов к активированной  $\text{SO}_2$ -группой двойной связи изучена модельная реакция присоединения 4,4'-дитиодифенилоксида к 4-толилвинилсульфону. Исследования показали, что она легко протекает при комнатной температуре в растворе биполярных аprotонных растворителей — таких, как ДМФА и N-метилпирролидон:



Реакцию ускоряют катализитические количества органических оснований, например триэтиламина. При проведении ее в растворе в ДМФА при 20° в течение 30 мин 4,4'-бис-(4'-толилсульфонил-2-этилтио)дифенилоксид (I) образуется с количественным выходом. Его характеристики представлены в табл. 1.

Аналогичным путем протекает и другая модельная реакция — присоединение тиокрезола к 4,4'-бис-(винилсульфонил)дифенилоксиду:



Свойства полученного с количественным выходом соединения II приведены в табл. 1. Продукты представляют собой порошки белого цвета, растворимые в ДМФА, ограниченно растворимые в ацетоне, спирте.

Узкий интервал температуры плавления говорит об отсутствии изомеров, строение продуктов присоединения доказано данными ИК- и ПМР-спектроскопии, а также элементным анализом.

Так, спектр ПМР продукта I содержит четыре группы сигналов с величиной хим. сдвига  $\delta = 7,66$  (к); 7,13 (к); 3,99 (т); 2,58 м. д. (с), принадлежащие, соответственно ароматическим протонам винильного остатка, тиольного остатка, протонам метиленовых групп и метильным протонам. В ИК-спектрах обоих модельных соединений присутствуют полосы поглощения 1090  $\text{cm}^{-1}$  (фенил — сера), 800  $\text{cm}^{-1}$  (деформационные колебания 1,4-замещенных бензольных колец), 1580 и 1480  $\text{cm}^{-1}$  (скелетные колебания этих же циклов). Интенсивные полосы в области 1300 и 1140  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют колебаниям  $\text{SO}_2$ -группы, а поглощение в области 1245  $\text{cm}^{-1}$  характеризует эфирный мостик в дифенилоксидном фрагменте.

Таким образом, результаты элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии подтверждают, что взаимодействие тиофенолов с ароматическими винилсульфонами в растворе в ДМФА сопровождается нуклеофильным присоединением тиольных групп к активированной двойной связи с обра-

Таблица 1

Некоторые свойства продуктов присоединения ароматических тиолов к ароматическим винилсульфонам

Предполагаемая структура	Выход, %	$T_{\text{пл}}^{\circ}$	Элементный состав, % (найдено/вычислено)		
			С	Н	S
I	99,0	152–154	60,31	4,95	21,63
			60,17	5,05	21,42
II	98,0	141–143,5	60,29	5,07	21,54
			60,17	5,05	21,42

Таблица 2

**Свойства исходных бис- (винилсульфонил)дифенильных мостиковых соединений (III)**

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}^{\circ}$	Элементный состав, % (найдено/вычислено)		
			C	H	S
IIIa	72	94,5–96	<u>54,93</u> 54,84	<u>4,09</u> 4,03	<u>18,12</u> 18,30
IIIb	75	149–152	<u>58,12</u> 58,60	<u>4,47</u> 4,63	<u>18,20</u> 18,40
IIIc	68	230–234	<u>48,31</u> 48,23	<u>3,40</u> 3,54	<u>24,30</u> 24,14
IIId	67	196–198	<u>56,90</u> 57,47	<u>4,27</u> 4,22	<u>19,30</u> 19,18

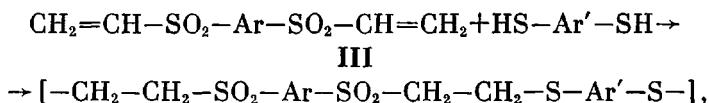
Таблица 3

**Некоторые свойства продуктов полиприсоединения 4,4'-дитиолдифенилоксида к бис- (винилсульфонил)дифенильным мостиковым соединениям**

Исходное бис-(винилсульфонил)дифенильное мостиковое соединение	Выход, %	$T_{\text{размягч}}^{\circ}$	$\eta$ , дл/г	Элементный состав, % (найдено/вычислено)		
				C	H	S
IIIa	97,5	125–135	0,50	<u>57,60</u> 57,51	<u>4,25</u> 4,14	<u>21,75</u> 21,93
IIIb	98,2	170–180	0,24	<u>59,41</u> 59,77	<u>4,37</u> 4,50	<u>19,73</u> 22,01
IIIc	93,0	>450 с разложением	Не растворяется	<u>54,10</u> 53,14	<u>3,51</u> 3,83	<u>25,68</u> 25,33
IIId	96,1	>400 с разложением	0,11	<u>59,45</u> 59,13	<u>4,17</u> 4,25	<u>22,81</u> 22,55

зованием продуктов, имеющих характерный сульфидсульфоновый фрагмент  $-\text{Ar}-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{Ar}'-$ .

В условиях, найденных для синтеза модельных соединений, была изучена реакция полиприсоединения бифункциональных 4,4'-дитиолдифенилоксида к специально синтезированным ароматическим бис-винилсульфонам различного строения (табл. 2):



где  $\text{Ar}' = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ;  $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ;  $\text{X} = -\text{O}-$  (a),  $-\text{CH}_2-$  (b),  $-\text{SO}_2-$  (c), простая связь (d).

Полученные в результате этой реакции продукты представляют собой аморфные порошки белого цвета, свойства которых представлены в табл. 3. Как видно, реакция полиприсоединения протекает с количественным вы-

ходом при комнатной температуре в присутствии триэтиламина в качестве катализатора и сопровождается образованием полимерных продуктов с приведенной вязкостью до 0,5 дL/g.

Меньшая растворимость продуктов полиприсоединения, содержащих дифенильные и дифенилсульфоновые фрагменты, приводит к выпадению их из раствора в процессе синтеза и, как следствие, к низкой приведенной вязкости полученных образцов. Наиболее легко растворимыми в ДМФА и N-метилпирролидоне оказались продукты присоединения 4,4'-дитиолдифенилоксида к бис-(венилсульфонил)дифенилоксиду (IIIa) и бис-(венилсульфонил)дифенилметану (IIIb).

Методом седиментации на ультрацентрифуге раствора этих образцов была измерена их ММ, которая составила 12 300 и 10 000 соответственно.

Расторимость полимеров существенно зависит от строения элементарного звена и ухудшается с уменьшением гибкости мостиковых связей в дивинильном производном. Так, образцы, содержащие дифенильные и дифенилсульфоновые фрагменты, ограниченно растворяются только в N-метилпирролидоне при нагревании.

Полимер, содержащий дифенилсульфоновый фрагмент, не размягчается до температуры своего разложения.

ИК- и ПМР-спектры синтезированных полимеров принципиально не отличаются от спектров модельных соединений. Так, спектры ЯМР синтезированных полимеров содержат сигналы ароматических протонов  $\delta = -8,16$  (к) и 7,28 м. д. (к), а также сигналы метиленовых протонов 3,33 м. д. (т).

Таким образом, результаты элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждают, что полученные продукты представляют собой полимеры линейного строения, а реакция бис-(венилсульфонил)дифенильных мостиковых соединений с дитиофенолами в аprotонных растворителях протекает по механизму нуклеофильного полиприсоединения тиольных групп по двойным связям винилсульфонов с образованием полимеров с сульфидсульфоновым фрагментом в основной цепи.

Исследование термоокислительной устойчивости полиариленсульфонсульфидов методом динамического ТГА на воздухе показало, что полученные полимеры менее стабильны при нагревании на воздухе по сравнению с полностью ароматическим поли-1,4-фениленсульфидсульфоном.

Так, потери в массе полимера с дифенилоксидными фрагментами начинаются при температуре  $\sim 250^\circ$  и до  $350^\circ$  составляют  $\sim 22\%$ . С дальнейшим ростом температуры до  $450^\circ$  наблюдается некоторая стабилизация массы образца, суммарные потери при этой температуре составляют  $\sim 30\%$ . Дальнейший ход кривой ТГА аналогичен кривой ТГА термоокисления полностью ароматических полисульфидов. По-видимому, потери в массе в интервале температур  $250-350^\circ$  обусловлены отщеплением  $\text{SO}_2$ -групп, массовая доля которых в полимере составляет 21,9%, а суммарные потери 30%, вероятно, связаны с последующим отщеплением этиленовых фрагментов (массовая доля 9,6%). Поэтому дальнейшее разложение полимерного остатка, не содержащего алифатических и связанных с ними  $\text{SO}_2$ -группировок, аналогично разложению полиариленсульфидов.

Таким образом, реакция нуклеофильного полиприсоединения может быть использована для синтеза полиариленсульфонсульфидов, однако вследствие наличия в полимерах алифатических и связанных с ними сульфоновых фрагментов полученные полимеры имеют меньшую термоокислительную устойчивость по сравнению с полностью ароматическими полифениленсульфонсульфидами.

При проведении опытов использовали реагенты квалификации ч. или ч. д. а. Ди-тиолы дифенильных мостиковых соединений синтезировали по методике [9].

**ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры** снимали на спектрометре «Tesla BS-467C» с рабочей частотой 60 МГц. Образцы исследовали в виде 5%-ного раствора в ДМСО- $d_6$ . В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан.

**ИК-спектры** снимали на приборе «Specord IR-75» в суспензии в вазелиновом масле между стеклами КВр.

Кривые ТГА получали на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин.

Вязкость полимеров определяли в растворе N-метилпирролидона при 25° (0,1 г полимера на 10 мл N-метилпирролидона).

**Синтез бис-(винилсульfonyl)дифенильных мостиковых соединений.** В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником загружали 0,11 моль KOH в виде 30%-ного раствора в воде, 200 мл 1,2-дихлорэтана и 0,0001 моля триэтилбензиламмонийхлорида. К полученной смеси при комнатной температуре и перемешивании прикалывали раствор 0,05 моля соответствующего дитиола в 50 мл 1,2-дихлорэтана в течение 1,5 ч. Далее смесь разделяли на делительной воронке, избыток дихлорэтана отгоняли.

Остаток в аналогичной установке растворяли в 100 мл ДМСО, к раствору приливали 0,15 моля KOH в виде 50%-ного раствора в воде, смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1,5 ч, затем выливали в 500 мл дистиллированной воды. Водную смесь трижды экстрагировали гексаном (порции по 30 мл), гексановые вытяжки объединяли, сушили  $\text{MgSO}_4$ , гексан отгоняли под вакуумом.

Остаток в аналогичной установке растворяли в 100 мл уксусной кислоты, к раствору при температуре 90° приливали 0,4 моля 30%-ной перекиси водорода. Раствор перемешивали 30 мин, охлаждали или выливали в воду. Выпавшие кристаллы отсасывали и сушили на воздухе. Свойства перекристаллизованных бис-(винилсульfonyl)дифенильных мостиковых соединений представлены в табл. 2.

**Синтез модельных соединений.** Синтез соединения I. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, продутую аргоном, загружали 0,005 моля 4,4'-дитиолдифенилоксида, 0,01 моля 4-толилванилсульфона, 20 мл ДМФА и 0,0001 моля триэтиламина. Раствор перемешивали 30 мин, выливали в воду, отфильтровывали.

**Синтез соединения II.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, продутую аргоном, загружали 0,005 моля соединения IIIa, 0,01 моля тиокрезола, 20 мл ДМФА, 0,0001 моля триэтиламина. Раствор перемешивали 30 мин, выливали в воду, отфильтровывали. Свойства продуктов I и II представлены в табл. 1.

**Синтез полимеров.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, продутую аргоном, загружали 0,005 моля соединения IIIa, 0,005 моля 4,4'-дитиолдифенилоксида, 20 мл ДМФА и 0,0001 моля триэтиламина. Раствор перемешивали 2 ч при комнатной температуре, выливали в метanol, отфильтровывали, промывали на фильтре метанолом. Сушили при давлении 0,005 МПа и температуре 60°. Остальные полимеры получены аналогично. Свойства их представлены в табл. 3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров /Под ред. Коршака В. В. М., 1988. 320 с.
2. Imai Y., Sato Y., Ueda M. // Kobunshi Rombunshu. 1981. V. 37. № 8. P. 523.
3. Imai Y. // J. Synth. Organ. Chem. Japan. 1985. V. 43. № 10. P. 932.
4. Imai Y., Sato Y., Asamidori Y., Ueda M. // Polymer J. 1981. V. 13. № 8. P. 803.
5. Laus M., Augelony A. S., Ferruti P. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1984. V. 22. № 11. P. 587.
6. White J. E., Snider D. A., Scaia M. D. // J. Polymer. Sci. Polymer. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 589.
7. Imai Y., Asamidori Y., Ueda M. // Makromolek. Chem. Rapid Communs. 1980. B. 1. № 10. S. 659.
8. Imai Y., Asamidori Y., Inoue T., Ueda M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 2. P. 583.
9. Тюленева И. М., Московичев Ю. А., Миронов Г. С., Крюкова Г. Г., Титова Т. С., Чернова И. К., Мандросов Ф. М. // Основной органический синтез и нефтехимия. Ярославль. 1975. Вып. 2. С. 93.

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

Ярославский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
30.05.91

**V. I. Nedel'kin, A. V. Tarasov, G. N. Timoshenko,  
Yu. A. Moskvichev, V. A. Sergeev**

**SYNTHESIS OF NEW POLYSULFIDE SULFONES  
BY POLYADDITION REACTION**

**S u m m a r y**

Some new polysulfide sulfones of  $M=(10-12)\cdot 10^3$  containing aromatic and methylene fragments in the backbone have been synthesized as a result of polyaddition of 4,4'-dithiodiphenyl oxide to 4,4'-*bis*(vinylsulfonyl)diphenyl bridge compounds. The direction of the reaction and the structure of formed products have been studied preliminary for model compounds. Thermal properties of polysulfide sulfones have been studied. Their degradation is shown to begin above 250°. These polymers have the lower thermal stability comparing with completely aromatic poly-4,4-phenylenesulfide sulfones.