

УДК 541.64:542.954

## СИНТЕЗ АЛИФАТИЧЕСКИ-АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИНОСУЛЬФОНОВ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ

© 1996 г. В. И. Неделькин\*, С. Ю. Фролова\*\*, А. В. Тарасов\*\*, Ю. А. Москвичев\*\*

\* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

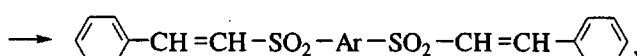
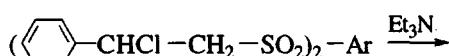
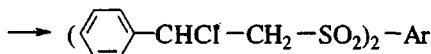
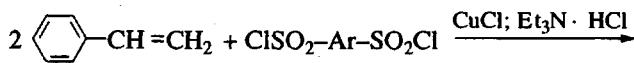
\*\* Ярославский государственный технический университет  
150023 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 14.03.95 г.

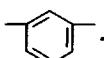
Взаимодействием ароматических дивинил- и дистирилсульфонов с 4,4'-диаминодифенилоксидом и полиаминофениленсульфидом синтезированы неизвестные ранее полиаминосульфоны линейного или сетчатого строения. Показано, что наличие фенильного заместителя у двойной связи в дистирилсульфонах понижает ее активность в реакции полиприсоединения с ароматическими аминами. Введение фенильного заместителя в цепь полимера не оказывает существенного влияния на его термостойкость, так как наименее устойчивым звеном в цепи является сульфоновая группа, связанная с алифатическим фрагментом.

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами были синтезированы ароматические дивинилсульфоны, нуклеофильным полиприсоединением которых с дитиоферонолами получены высокомолекулярные алифатически-ароматические полисульфидсульфоны различного строения [1]. Поскольку ароматические дивинилсульфоны содержат активированные электроноакцепторной сульфоновой группой двойные связи, их можно рассматривать в качестве аналогов бисмалеинимидов и использовать в реакции полиприсоединения с ароматическими диаминами для получения термореактивных полiamиносульфонов. Параллельно с дивинилсульфонами представлялось также целесообразным использовать для сравнения в реакции полиприсоединения с ароматическими аминами более доступные фенилзамещенные дивинилсульфоны, синтез которых был осуществлен из ароматических сульфонилхлоридов и стирола по схеме



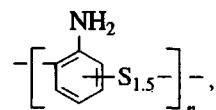
где  $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,



Цель настоящей работы – синтез алифатически-ароматических полiamиносульфонов и их фенилзамещенных аналогов взаимодействием дивинил- и дистирилсульфонов с ароматическими ди- и полiamинами, содержащими активирующие электронодонорные мостиковые группировки между ароматическими фрагментами, а также проведение сопоставительного анализа свойств обоих типов полимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полiamинофениленсульфид формулы

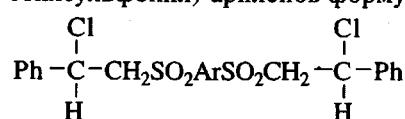


синтез и свойства которого описаны ранее [2].

Синтез бис-(винилсульфонил)дифенильных мостиковых соединений (ДФМС) осуществляли по методике [1].

*Получение бис-(2-фенил-2-хлорэтилсульфонил)дифенильных мостиковых соединений*

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали 0.1 моля дисульфонилхлорида и растворяли при нагревании в 4 мл ацетони-

**Таблица 1.** Некоторые свойства бис-(2-фенил-2-хлорэтилсульфонил)-ариленов формулы

$-\text{Ar}-$	$M$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	574	141–144	68
<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i>	588	125–128	56
<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	483	178–181	59

**Таблица 2.** Некоторые свойства бис-(стирилсульфонил)ариленов формулы PhCH=CHSO<sub>2</sub>ArSO<sub>2</sub>CH=CHPh

$-\text{Ar}-$	$M$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	501	193–197	98
<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i>	515	178–180.5	98
<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	410	186.5–192.5	95

трила. Затем добавляли смесь 1% солянокислого триэтиламина и 2% однохлористой меди от массы исходного сульфонилхлорида в качестве катализатора. При перемешивании к смеси приливали 0.2 моля свежеперегнанного стирола. Реакцию вели в течение 5 ч при температуре кипения растворителя. Полученные бис-(2-фенил-2-хлорэтилсульфонил)дифенильные мостиковые соединения выделяли из метанола и очищали перекристаллизацией в спирте. Некоторые их свойства даны в табл. 1.

#### Синтез бис-(стирилсульфонил)дифенильных мостиковых соединений

Дегидрохлорирование бис-(2-фенил-2-хлорэтилсульфонил)ариленов проводили на аналогичной установке. К раствору 0.1 моля бис-(2-фенил-2-хлорэтилсульфонил)арилена в 6–8 мл ацетонитрила приливали 0.3 моля свежеперегнанного

триэтиламина. Реакцию вели при 60–80°C в течение 3 ч. Полученные бис-(стирилсульфонил)арилены выделяли из воды, перекристаллизовывали из смеси этанол : ДМФА. Некоторые их свойства приведены в табл. 2.

Полиприсоединение 4,4'-диаминодифенилоксида к 4,4'-бис-(винилсульфонил)- и 4,4'-бис-(стирилсульфонил)дифенилоксиду проводили при эквимольном соотношении мономеров в трикрезоле при 110°C в течение 36 ч по аналогии с методикой полиприсоединения ароматических диаминов к бисмалеинимидам [3].

#### Синтез полимеров в расплаве

В стальную чашку помещали 0.01 моля дивинильного соединения и 0.01 или 0.02 осново-моля (табл. 3) полиаминофенилсульфида. Полученную смесь расплавляли в блоке с электроподогревом при 180°C и выдерживали при этой температуре, периодически перемешивая до желатинизации продукта, затем отверждали содержимое чашки при 200°C в течение 3 ч. После охлаждения продукт измельчали, экстрагировали в аппарате Сокслета диоксаном в течение 10 ч для определения содержания золь-фракции (табл. 3).

ИК-спектры снимали на приборе "Spekord IR-75" в суспензии в вазелиновом масле между стеклами КВг.

Кривые ТГА получали на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин.

Вязкость полимеров определяли в N-метилпирролидоне при 25°C (0.1 г полимера на 10 мл N-метилпирролидона).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

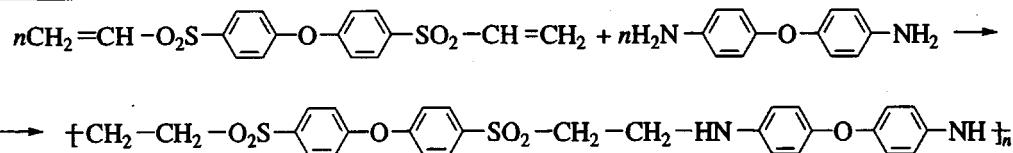
Для изучения возможности получения линейных полимеров реакцией нуклеофильного полиприсоединения дивинилсульфонов и их фенилзамещенных аналогов их взаимодействие с 4,4'-диами-

**Таблица 3.** Некоторые характеристики полiamиносульфонов на основе полиаминофениленсульфида и дивинилсульфонов общей формулы RCH=CHSO<sub>2</sub>ArSO<sub>2</sub>CH=CHR

Поли- мер, №	Значения радикалов в исходном дивинильном соединении		Соотношение дивинильного соединения и полиамина, моль/осново-моль	Время желатинизации при 180°C, мин	Содержание золь-фракции после отверждения при 200°C в течение 3 ч, %
	Ar	R			
1	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i>	Ph	1 : 0.5	45	26
2			1 : 1	30	17
3	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	H	1 : 1	20	1
4		Ph	1 : 1	55	2
5	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1 : 1	15	2
6		Ph	1 : 1	75	7
7	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>n</i>	H	1 : 1	60	6

нодифенилоксидом проводили в протонодонорной среде при 110°C, т.е. в условиях, аналогичных синтезу линейных полиаминоимидов полиприсоединением активированных ароматических диаминов с бисмалеинимида [3]. Оказалось, что в от-

личие от бисмалеинимидов, фенилзамещенные дивинилсульфоны не вступают в реакцию полиприсоединения в данных условиях, а незамещенные дивинилсульфоны образуют полимерные продукты по схеме



Полученный линейный полиаминосульфон представляет собой порошок светло-бежевого цвета, растворимый в N-метилпирролидоне, ДМФА, ДМСО, трикрезоле и других высококипящих растворителях, но в отличие от мономеров не растворим в спирте. Его приведенная вязкость составляет 0.12 дL/g, температура размягчения 138–145°C (столик Кофлера).

На рис. 1 приведен ИК-спектр полимера, в котором присутствуют полосы поглощения 1090 см<sup>-1</sup> (фенил-серу), 1250 см<sup>-1</sup> (эфирный мостик в дифенильном фрагменте), 1590, 1420 см<sup>-1</sup> (скелетные колебания бензольных колец); полосы 1330–1300 см<sup>-1</sup> и 1150 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям группы SO<sub>2</sub>. Полосы сильной интенсивности в области 1515 см<sup>-1</sup> и широкая слабая полоса с максимумом 3430 см<sup>-1</sup> характерны для деформационных и соответственно валентных колебаний вторичных групп NH, что свидетельствует об образовании полимера за счет реакции полиприсоединения аминогрупп к двойным связям.

При использовании в качестве исходных мономеров вместо незамещенных дивинилсульфонов бис-(стирилсульфонил)ариленов образование полимеров при реакции с 4,4'-диаминодифенилоксидом при 110°C в трикрезоле не наблюдалось и из реакционной смеси были выделены исходные соединения. Это обусловлено, вероятно, не только

стерическими трудностями из-за объемного фенильного заместителя у виниловой группы, но и электронодонорным эффектом ароматического ядра, повышающим электронную плотность у двойной связи и понижающим вследствие этого ее реакционоспособность в реакции с нуклеофилами.

С целью получения разветвленных термореактивных продуктов на основе исследуемых дивинилсульфонов в качестве исходного ароматического амина в реакции полиприсоединения был использован полиаминофениленсульфид при мольном соотношении виниловых групп к аминогруппам 1 : 1 и 1 : 0.5 (соответствует соотношению ненасыщенных и аминогрупп в промышленных полиаминоалеинимидах [3]). Результаты эксперимента приведены в табл. 3, из которой следует, что в жестких условиях синтеза в расплаве при 180–200°C образуются разветвленные и сетчатые полимеры как из незамещенных (R = H, полимеры 3, 5, 7 в табл. 3), так и фенилзамещенных (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, полимеры 1, 2, 4, 6, в табл. 3) дивинилсульфонов. Однако полимеры на основе фенилзамещенных дивинилсульфонов имеют большее время желатинизации и содержат больше золь-фракции в отверженном состоянии. При уменьшении соотношения виниловых групп к аминогруппам от 1 : 0.5 до 1 : 1 время желатинизации сокращается с 45 до 30 мин с одновремен-

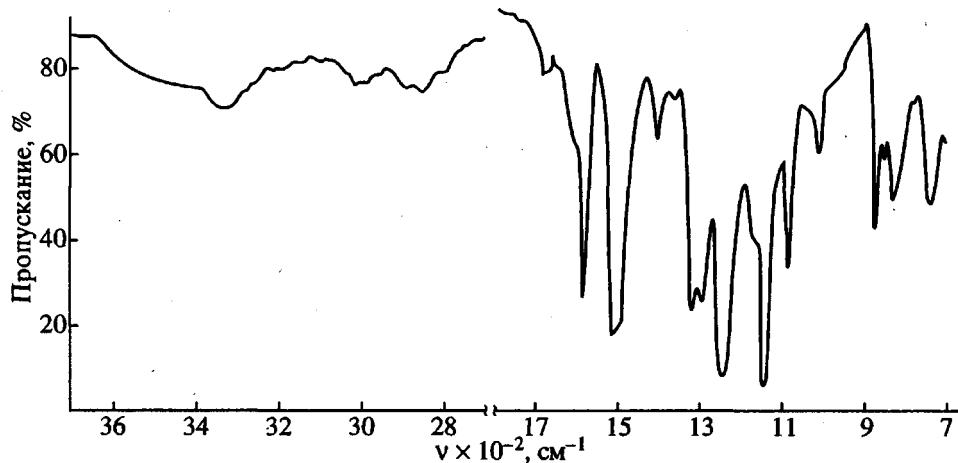


Рис. 1. ИК-спектр линейного полиаминосульфона на основе 4,4'-бис-(винилсульфонил)дифенилоксида и 4,4'-диаминодифенилоксида.

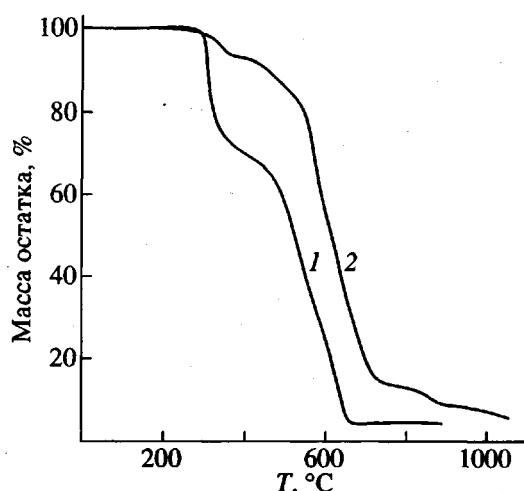


Рис. 2. Кривые ТГА. 1 – исходный 4,4'-бис-(венилсульфонил)дифенилметан; 2 – спицый полимер на основе полиаминофениленсульфида и 4,4'-бис-(стирилсульфонил)дифенилметана.

ным уменьшением содержания золь-фракции в отверженных продуктах (табл. 3, полимеры 1 и 2). Это указывает на более полное протекание реакции при эквимольном соотношении виниловых и групп  $\text{NH}_2$  и свидетельствует о том, что в данных условиях в реакции полиприсоединения участвует только один водородный атом аминогруппы и она является в данном процессе монофункциональной. Тот факт, что избыток винилсульфоновых групп по отношению к аминогруппам в исходной смеси мономеров ведет к увеличению времени желатинизации и содержания золь-фракции, позволяет предположить, что гомополимеризация винилсульфоновых групп не оказывает заметного влияния на формирование пространственной сетки спицового полимера. Это подтверждают также проведенные нами “холостые” опыты, результаты которых показали, что в отсутствие полиаминофениленсульфида дивинилсульфоны и их фенилзамещенные аналоги термически не отверждаются в использованных

условиях. Присутствие же в ИК-спектрах отверженных полимеров полос поглощения, характерных для вторичных аминогрупп ( $1500, 3480–3420 \text{ см}^{-1}$ ), свидетельствует об образовании полимерных структур преимущественно за счет реакции полиприсоединения аминогрупп к двойным связям дивинилсульфонов.

По данным динамического ТГА на воздухе, потери массы синтезированных сетчатых полимеров (как на основе незамещенных, так и фенилзамещенных дивинилсульфонов) начинаются при  $275–280^\circ\text{C}$  и составляют 5% при  $340–350^\circ\text{C}$  и ~15% при  $500^\circ\text{C}$  (рис. 2, кривая 1). Важно отметить, что потеря массы исходных незамещенных и фенилзамещенных дивинилсульфонов также начинается при  $275–280^\circ\text{C}$  (рис. 2, кривая 2) и достигает ~25% при температуре около  $330^\circ\text{C}$ , что примерно соответствует удалению групп  $\text{SO}_2$  из структуры. Отметим, что деполимеризация и выделение  $\text{SO}_2$  из полностью алифатических полисульфонов начинаются в зависимости от структуры при  $190–270^\circ\text{C}$  [4]. Это позволяет предположить, что термически наименее устойчивым фрагментом в полимерах является сульфоновая группа, связанная с алифатическим звеном, и она является ответственной за начало термодеструкции полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Неделькин В.Н., Тарасов А.В., Тимошенко Г.Н., Москвичев Ю.А., Сергеев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 14.
- Сергеев В.А., Неделькин В.И., Тимофеева Г.А., Бахмутов В.И., Юферов А.М., Цыряпкин В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 740.
- Сергеев В.А., Неделькин В.И., Юферов Е.А., Ерж Б.В., Комарова Л.И., Бахмутов В.И., Цыряпкин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1936.
- Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 722.

### Synthesis of Aliphatic-Aromatic Poly(aminosulfone)s by Polyaddition Reaction

V. I. Nedel'kin, S. Yu. Frolova, A. V. Tarasov, and Yu. A. Moskvichev

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

State Technical University  
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl, 150023 Russia

**Abstract**—New poly(aminosulfone)s of linear or network structure were synthesized by reaction of aromatic divinyl and distyryl sulfones with 4,4'-diaminodiphenyl oxide and poly(aminophenylene sulfide). It is shown that the presence of phenyl substituent at the double bond of distyryl sulfones decreases its activity in the polyaddition reaction with aromatic amines. Incorporation of phenyl substituent into the polymer chain does not show any significant effect on thermal stability of the polymer, because the sulfone group linked to aliphatic fragment is the least stable unit in the polymer chain.