

УДК 541.64.546.22

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА С СУЛЬФУРИЛХЛОРИДОМ¹

© 1997 г. Е. Д. Савин, В. И. Неделькин, Д. В. Зверев

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 27.12.96 г.

Принята в печать 04.03.97 г.

Исследовано взаимодействие поли-1,4-фениленсульфида с сульфурилхлоридом в различных условиях. В отсутствие растворителя протекает S-галогенирование с образованием хлорированных полифениленсульфидов, причем в условиях реакции Фриделя–Крафтса образуется перхлорированный полифениленсульфид. Использование смеси сульфурилхлорида, монохлорида серы и хлорида алюминия (реагент BMS) наряду с хлорированием вызывает деструкцию полимера, а применение собственно сульфурилхлорида позволяет получить поли-2,5-дихлорофениленсульфид. При осуществлении процесса в инертном растворителе реализуется процесс S-галогенирования, приводящий к полифениленсульфоксиду.

ВВЕДЕНИЕ

Обработка полиариленсульфидов галогенидами и оксогалогенидами серы, в частности сульфурилхлоридом (СХ), использована в ряде патентов для повышения термической и термоокислительной стабильности полимеров [1, 2], но химизм этого взаимодействия исследован не был.

Ранее нами было показано [3], что реакция ди-фенилсульфида модельного соединения с СХ в зависимости от условий может протекать как галогенирование ароматического ядра или сульфидной связи. Первое направление можно использовать для синтеза галогенированных дифенилсульфидов вплоть до перхлорпроизводного, во втором случае образуется исключительно сульфоксид, по-видимому, путем гидролиза промежуточного сульфурана или галогенсульфониевой соли.

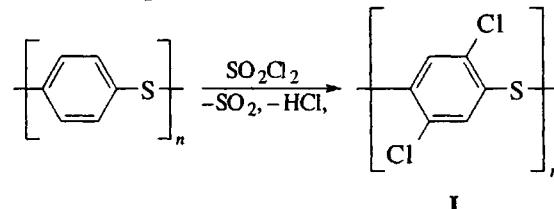
Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия поли-1,4-фениленсульфида (ПФС) с СХ. Особый интерес представляла возможность селективного окисления сульфидной связи в сульфоксидную на уровне полимераналогичных превращений, поскольку несмотря на систематические исследования ПФС и его аналогов, содержащих сульфоновые [4] и сульфидсульфоновые фрагменты [5] в основной цепи, полифениленсульфоксид (ПФСО) до настоящего времени не охарактеризован.

В ранних исследованиях упоминалось об образовании ПФСО в результате гомополиконденсации бензолсульфиновой кислоты в концентрированной серной кислоте [6], но последующими работами этот факт подтвержден не был.

В патентной литературе имеются сведения об использовании традиционных окислителей (например, азотной кислоты [7]) для превращения ПФС в соответствующий сульфоксид. Возможность избирательного окисления до сульфоксида в этих условиях, однако, весьма сомнительна, так как скорость окисления сульфоксида в сульфон значительно выше, чем сульфида в сульфоксид [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция ПФС с избытком СХ в отсутствие растворителя, осуществленная при комнатной температуре в гетерогенной среде, приводит к образованию продуктов хлорирования в ароматическое ядро, причем, по данным элементного анализа, на элементарное звено полимера приходится по два атома галогена. В ИК-спектрах имеются характерные для 1, 2, 4, 5-тетразамещенных бензолов интенсивные полосы в областях 2000–1660 и 890–670 cm^{-1} . Таким образом, хлорирование ПФС может быть представлено схемой

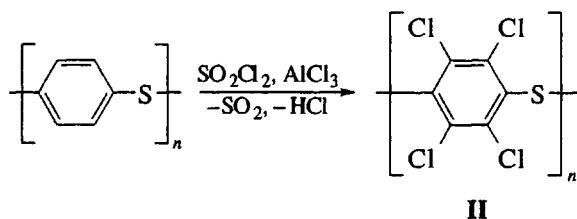


Хлорированный ПФС I представляет собой кристаллический, по данным рентгеноструктурного исследования, полимер, имеющий температуру размягчения 340–345°C (термомеханические испытания). Согласно динамическому ТГА, полимер не имеет потерь массы при нагревании на воздухе до 450°C, а при более медленной скорости подъема температуры в вакууме потери массы составляют 1% при 450°C. Таким образом,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33864).

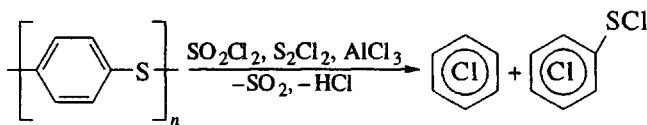
термическая и термоокислительная устойчивость хлорированного ПФС значительно выше по сравнению с исходным линейным ПФС, потери массы которого начинаются около 360°C [4]. Полимер не растворим в большинстве органических растворителей за исключением ДМФА, ДМАА, N-метилпирролидона при кипении.

Хлорирование ПФС в условиях реакции Фриделя-Крафтса в системе CX-хлорид алюминия, также проводимое гетерогенно, при комнатной температуре способствует образованию продуктов, температура размягчения которых лежит выше температуры разложения ($500\text{--}520^{\circ}\text{C}$), не содержащим водорода по данным элементного анализа. Отсутствие полос внеплоских колебаний C—H-связи в области $675\text{--}890\text{ cm}^{-1}$ и характерный дублет в интервале $1660\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ в ИК-спектрах полученного полимера свидетельствует о наличии гексазамещенных бензольных колец. Таким образом, в данных условиях имеет место образование поли-1,4-тетрахлорофениленсульфида



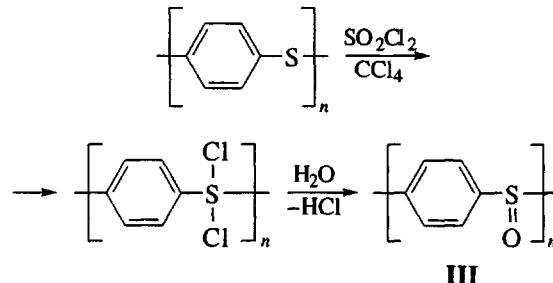
Анализ растворимой в ацетоне фракции полученного продукта показал, что наряду с полихлорированием также протекает частичный разрыв сульфидной связи – нами был выделен и идентифицирован гексахлорбензол ($T_{\text{пл}} = 231^{\circ}\text{C}$, выход 5% в расчете на исходный ПФС), а масс-спектрометрически также установлено образование пентахлорофенилсульфенилхлорида ($m/z = 314$, $I = 100\%$). Этот факт вполне согласуется с литературными сведениями о лабильности сульфидной связи в ароматических тиоэфирах по отношению к CX [9] и хлориду алюминия [10, 11].

Описанный выше процесс деструкции ПФС носит практически количественный характер, если использовать смесь CX,monoхлорида серы и хлорида алюминия – так называемый реагент BMS, применяемый для перхлорирования органических соединений [12]



Реакция ПФС и CX в инертном растворителе (CCl_4 , CH_3Cl) способствует образованию полимеров, содержащих в ИК-спектрах интенсивные пики в области $1055\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ (валентные колебания группы SO) при отсутствии полос поглощения сульфидных ($1090\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$) и сульфоновых групп (560 , 720 , 1160 и 1430 cm^{-1}). Трехзамещенных бензольных колец по ИК-спектрам также не

было обнаружено, что свидетельствует о линейном строении полимера. Содержание хлора, по данным элементного анализа, близко к содержанию галогена в концевых группах исходного ПФС (около 0.5%), т.е. галогенированию подвергается только сульфидная связь. Данное превращение, протекающее, вероятно, через стадию гидролиза промежуточного сульфурана, приводит к ПФСО



По данным рентгеноструктурного анализа, ПФСО является кристаллическим полимером. Наличие в основной цепи полимера полярных сульфоксидных группировок позволяло ожидать увеличения сил межмолекулярного взаимодействия полимерных цепей и, как следствие, – повышения температуры плавления и ухудшения растворимости полимера, как это наблюдается для полифениленсульфона [4]. С другой стороны, введение группы SO должно нарушать симметрию полимерной молекулы и способствовать снижению плотности упаковки. Таким образом, физико-химические свойства ПФСО не будут являться “средним арифметическим” от свойств ПФС и полифениленсульфона. Действительно, наблюдается, например, большое сходство термомеханических кривых и температуры стеклования (около 90°C) для ПФСО и ПФС. По растворимости ПФСО превосходит не только сульфидный, но и сульфоновый аналог – полимер растворим при комнатной температуре в таких растворителях как N-метилпирролидон, ДМФА, ДМСО, ДМАА, что приближает ПФСО к изомерному, аморфному полифениленсульфидсульфону, описанному в работе [5]. Термическая и термоокислительная устойчивость ПФСО, исследованная методом динамического ТГА на воздухе и в вакууме, находится на уровне ПФС. Потери в массе для ПФСО при 360°C составляют 0.5% на воздухе и 1.5% в вакууме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленный ПФС, имеющий приведенную вязкость 0.15 дL/g (1-хлорнафталин, 206°C), что, по данным Stacy [13], соответствует $M \approx 1.5 \times 10^4$.

Хлорид алюминия квалификации х. ч. и CCl_4 использовали без дополнительной очистки.

CX и monoхлорид серы перед употреблением перегоняли в вакууме, $T_{\text{кип}}$ равна соответственно 70 и 137°C .

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры – на приборе "Kratos MS-908" (энергия ионизации 70 эВ).

Термомеханические испытания проводили при постоянной нагрузке (напряжение сжатия 0.08 МПа) по методике [14].

Рентгенограммы полимеров снимали на приборе ДРОН-2 с CuK_α -излучением.

TGA образцов в вакууме 1.33 Па проводили на термогравиметрической установке УВДТ [15] при скорости нагревания 2.5 град/мин, TGA на воздухе (DTA) – на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагревания 5 град/мин (3 град/мин).

Синтез поли-1,4-(2,5-дихлорфенилен)сульфида(I)

Тонкоизмельченный ПФС при интенсивном перемешивании и комнатной температуре небольшими порциями добавляли к СХ (в мольном соотношении 1 : 1 в расчете на элементарное звено полимера). По окончании газовыделения продукт фильтровали, последовательно промывали хлороформом, ацетоном и водой до нейтральной реакции, сушили в вакууме при 100 °C в течение 1 суток.

Найдено, %: C 40.19; H 1.18; Cl 40.22; S 18.15.

Для $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S}$

вычислено, %: C 40.68; H 1.13; Cl 40.11; S 18.02.

Синтез поли-1,4-тетрахлорофениленсульфида (II)

Синтез осуществляли аналогично при избытке СХ и мольном соотношении СХ : хлорид алюминия = 5 : 1. Продукт дополнительно экстрагировали сначала ДМАА, затем ацетоном в течение 12 ч. Остаток, полученный упариванием ацетонового раствора, имел в масс-спектре интенсивные пики молекулярного иона, отвечающие гексахлорбензолу $m/z = 282$ (100%) и пентахлорфенилсульфилхлориду $m/z = 314$ (100%).

Найдено, %: C 29.53; Cl 57.84; S 13.12.

Для $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{S}$

вычислено, %: C 29.27; Cl 57.72; S 13.01.

Обработка ПФС реагентом BMS

Обработку ПФС проводили при мольном соотношении СХ :monoхлорид серы: хлорид алюминия = 5 : 2 : 1 и температуре 50–60 °C в течение 2 ч после полного растворения исходного полимера. Реакционную массу выливали на лед, выпавший осадок фильтровали, промывали водным раствором NaHSO_3 , сушили на воздухе, экстрагировали ацетоном. После упаривания выход гексахлорбензола 84%.

Синтез поли-1,4-фениленсульфоксида

Полимер синтезировали в CCl_4 при эквимольном соотношении ПФС : СХ.

Найдено, %: C 57.94; H 6.38; S 25.93.

Для $\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}$

вычислено, %: C 58.06; H 6.45; S 25.81.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ota M., Tanaka K., Kawamoto M. Pat. 3104923 Jpn. 1990 // Chem. Abstrs. 1991. V. 115. 138142x.
2. Brady D.G., Williams R.P., Hill H.N. Pat. 4251575 USA. 1991 // Chem. Abstrs. 1982. V. 94. 158510s.
3. Савин Е.Д., Неделькин В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 11. С. 2811.
4. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 533.
5. Неделькин В.И., Овсянникова С.И., Квачев Ю.П., Чайка Е.М., Дубовик И., Ильина М.Н., Генин Я.В., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 5. С. 725.
6. Hilditch T.P. // J. Chem. Soc. 1910. V. 97. P. 2579.
7. Pat. 1211399. Ger. 1996 // Chem. Abstrs. 1965. V. 63. 7182a.
8. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д., Оллиса У.Д. М.: Химия, 1983.
9. Rege A.V., Airan J.W., Shah S.V. // J. Ind. Chem. Soc. 1948. V. 25. P. 43.
10. Kinoshita M., Akamatu H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1962. V. 35. № 6. P. 1040.
11. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2754.
12. Glidwell C., Walton J.C. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977. V. 24. P. 915.
13. Stacy C.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 3. P. 3539.
14. Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.
15. Папков В.С., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 1. С. 80.

Study of The Poly(1,4-phenylene sulfide)-Sulfuryl Chloride Interaction

E. D. Savin, V. I. Nedel'kin, and D. V. Zverev

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

Interaction of poly(1,4-phenylene sulfide) with sulfuryl chloride was studied under various conditions. In the absence of solvent, C-halogenation takes place and chlorinated poly(phenylene sulfides) are formed; under the Friedel-Crafts reaction conditions, a perchlorinated poly(phenylene sulfide) is formed. If a mixture of sulfuryl chloride, sulfur monochloride, and aluminum chloride (the BMS reagent) is used, a polymer degradation process takes place besides the polymer chlorination. If strictly the sulfuryl chloride is used, the reaction yields 2,5-dichlorophenylene sulfide. If the process is carried out in an inert solvent, S-halogenation takes place yielding poly(phenylene sulfoxide).