

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛЕНОВ

© 2002 г. Б. А. Зачернюк, Е. Д. Савин, В. И. Неделькин

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Обобщены последние достижения в области синтеза серосодержащих полиариленов. Рассмотрены химические аспекты получения полиариленсульфидов, полиариленсульфонов, полиариленсульфоксидов и других серосодержащих полиариленов с учетом таких новых направлений синтеза, как окислительная поликонденсация серосодержащих соединений, полимеризация серосодержащих макроциклов, полимераналогичные превращения и другие реакции.

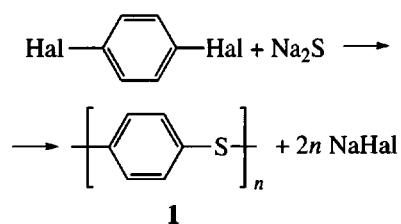
Серосодержащие полиарилены – один из наиболее обширных классов гетероцептных полимеров, что обусловлено многообразием и высокой реакционной способностью соединений серы, способных легко вступать в полимеризацию. Эти полимеры обладают комплексом полезных свойств, а интерес к ним в плане промышленных разработок обусловлен доступной сырьевой базой. Ранние сведения о методах синтеза полифениленсульфидов, ароматических полисульфонов и других полимеров, а также их свойствах были отражены в работах [1–6]. В течение последних 10 лет химия серосодержащих полиариленов интенсивно развивалась как в направлении поиска новых методов синтеза уже известных полимеров и их химической модификации, так и в направлении разработки новых полимерных структур. В настоящем обзоре сделана попытка обобщить наиболее важные, на наш взгляд, новые достижения в синтезе серосодержащих полиариленов за последнее десятилетие с рассмотрением не только оптимизации промышленных способов их получения, но и новых направлений синтеза: окислительной поликонденсации серосодержащих соединений, полимеризации серосодержащих макроциклов, полимераналогичных и других реакций полимерообразования.

E-mail: sulfur@ineos.ac.ru (Зачернюк Борис Александрович).

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛЕНОВ РЕАКЦИЯМИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Полиариленсульфиды

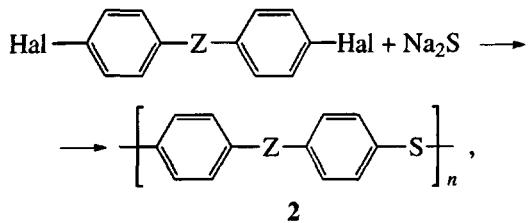
Полиариленсульфиды (ПАС) – полимеры, имеющие в структуре звена фрагмент $-Ar-S-$. Наиболее известный представитель этого класса полимеров поли-1,4-фениленсульфид (ПФС) – конструкционный термопласт специального назначения, промышленно выпускаемый в США и некоторых странах Европы и Азии. По данным работы [4], к 2003 г. потребление ПФС достигнет 70000 тонн в год. Промышленным способом получения линейного ПФС1 по-прежнему остается высокотемпературная поликонденсация арилдигалогенидов с сульфидом натрия



И хотя возможные механизмы этой реакции и условия ее протекания неоднократно рассматривались [2, 3], последнее десятилетие отмечено появлением новых данных по оптимизации именно этого способа получения ПФС [7–10], которые представляют интерес не столько с химической, сколько с технологической точки зрения. Следу-

ет отметить существенное расширение круга мономеров, используемых в реакции арилгалогенидов с сульфидом натрия. Так, при сополиконденсации дихлорбензола и дибромбифенила с сульфидом натрия были получены ПАС с M_w до 2.4×10^4 [11]. Чередование в цепи фениленсульфидных и бифениленсульфидных группировок способствует увеличению температуры стеклования полимера на 30°C и понижению температуры плавления на 10°C.

Использование в реакции с сульфидом натрия арилдигалогенидов, атомы галогена в которых активированы сульфоновыми и карбонильными группами, приводит к высокомолекулярным полифениленсульфидсульфону ($\eta_{sp} = 0.6$ дL/g) и полифениленсульфидкетону ($\eta_{sp} = 0.43$ дL/g) [12]

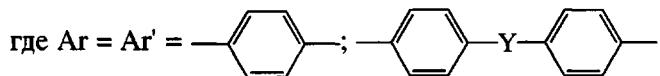
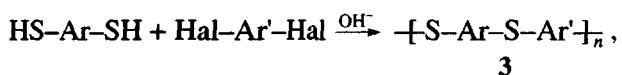


где Z = CO, SO₂; Hal = F, Cl. Введение в цепь ПФС групп SO₂ способствует улучшению растворимости и повышению адгезионных свойств полимера [13]. Напротив, образование кристаллического термостойкого полифениленсульфидкетона, растворимого только в концентрированной серной кислоте, способствует проведение реакции в среде нового амидного растворителя N-бензилка-пролактама, имеющего более высокую температуру кипения по сравнению с N-метилпирролидоном (МП) [12]. Полимер устойчив на воздухе до 400°C (по данным динамического ТГА) и плавится при 343°C.

Реакция арилдигалогенидов с Na₂S применялась для синтеза реакционноспособных олигомеров: например, для получения телехелатных ПАС с концевыми карбоксильными группами в реакционную среду добавляли n-хлорбензойную кислоту [14]. Такие олигофениленсульфиды могут применяться в качестве составляющей полароматических термотропных ЖК-блок-сополимеров [15]. ПАС с аминогруппами в бензольном ядре (вязкость расплава 2.3 Пас) были получены поликонденсацией арилдигалогенидов с Na₂S в присутствии ди- и тетранитробензолов [16]. Вероятно, часть сульфида натрия расходуется на восстановление нитрогрупп в процессе реакции.

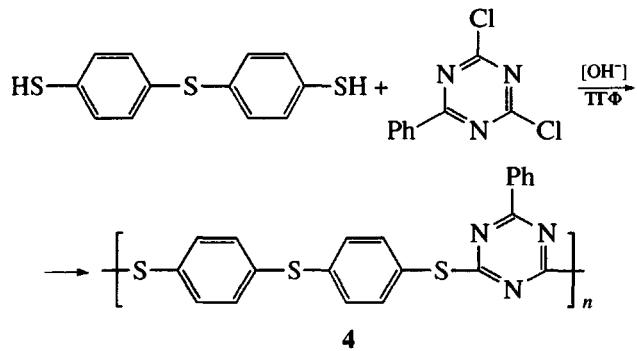
Кроме сульфида натрия для получения полимеров с ариленсульфидными связями используются дитиофенолы, поведение которых в реакции

полимеризации менее изучено по сравнению с их ближайшими кислородными аналогами – бисфенолами [1]. Тем не менее, благодаря более высокой нуклеофильности тиолятов по сравнению с фенолятами возможности для синтеза новых полимерных структур были значительно расширены. Так, на основе дитиофенолов синтезированы полиариленметаллосульфиды, полиариленсульфидмалеинимиды, олигохинонсульфиды и другие полимеры с разнообразными свойствами [17]. Наиболее распространенным примером использования дитиофенолов в синтезе ПАС служит поликонденсация этих соединений с активированными ароматическими дигалогенидами в присутствии оснований



(Y = O, S или отсутствует); Hal = F, Cl. Линейные ПАС 3, полученные по этой схеме, характеризуются высокой ММ [18], а добавление в систему фторида цезия позволяет проводить реакцию в условиях более мягких, чем при использовании (для перевода тиольной группы в тиолятную) "классического" карбоната калия [19]. Растворимые высокомолекулярные "лестничные" ПАС получены Mullen [20] из функциональных галогенпроизводных и мета-замещенных дитиолятов.

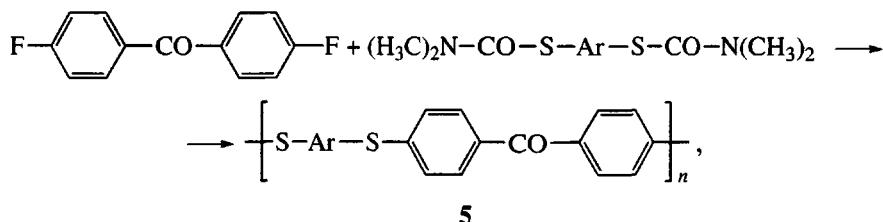
Поликонденсация дитиофенолов с дигалогенидами также использовалась для синтеза ПАС с гетероциклическими фрагментами. Так, межфазной поликонденсацией 2,4-дихлор-6-фенил-1,3,5-триазина с дифенилсульфиддитиолом в ТГФ в присутствии основания были получены высокомолекулярные термостойкие полиариленсульфиды с 1,3,5-триазиновыми группировками, имеющие высокую степень кристалличности [21]



В последнее время в роли сульфидного компонента в поликонденсации с арилдигалогенидами было предложено использовать бис-N,N-диметил-S-карбаматы, обладающие по сравнению с дитиофенолами менее резким запахом и легче

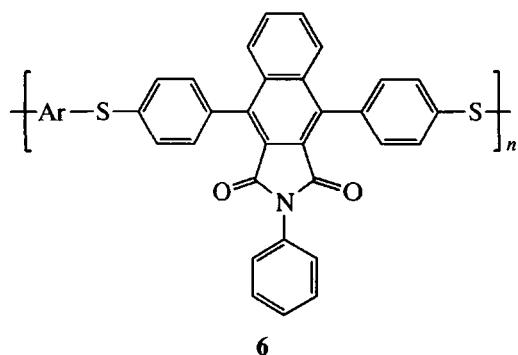
подвергающиеся очистке [22–24]. Поликонденсацией *бис*-N,N-диметил-S-карбаматов с активированными дигалогенариленами в среде бензофено-

на и присутствии смеси карбонатов цезия и кальция были синтезированы полукристаллические полиариленсульфидариленсульфидкетоны [22, 23]



где $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4-$; $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$. Полимеры 5 сочетают кристалличность ПФС и высокую термостойкость полиефиркетонов. ПАС с

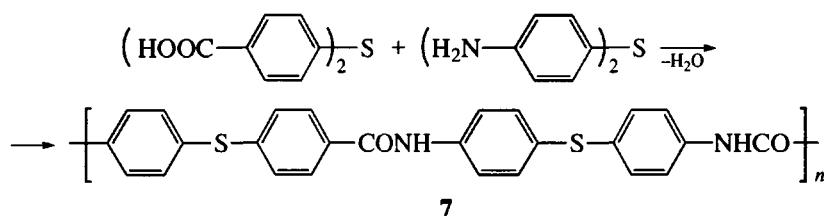
боковыми имидными группами 6 были синтезированы в аналогичных условиях поликонденсацией активированных дифторорганических соединений с имидсодержащим *бис*-N,N-диметил-S-карбаматом [24]



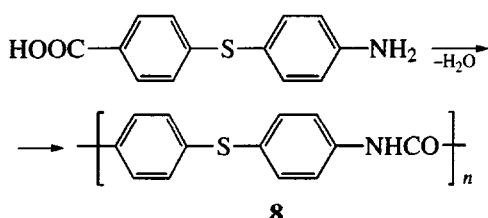
Введение имидных групп способствовало повышению температуры стеклования данных полимеров.

Полиариленсульфиды с амидными группами в основной цепи были получены реакцией поли-

амидирования между 4,4'-дикарбоксидифенилсульфидом и 4,4'-диаминодифенилсульфидом



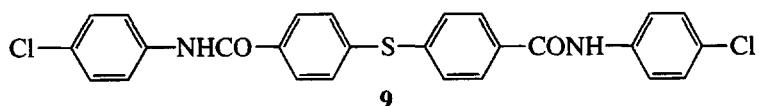
и гомополиконденсацией 4-амино-4'-карбоксидифенилсульфида [25]



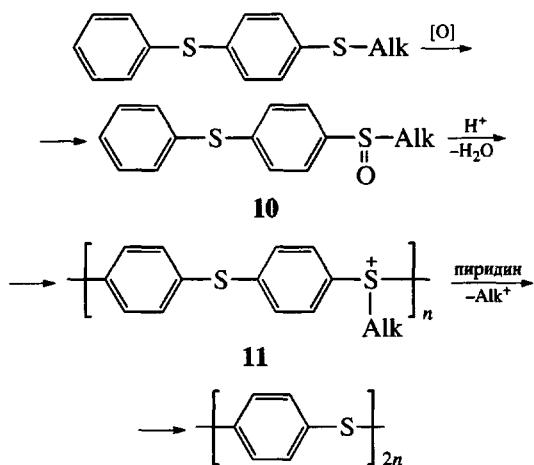
Исследование структуры полученных полiamидсульфидов методом ЯМР ^1H [26] и ЯМР ^{13}C [27] показывает, что в первом случае (структура 7) образуются полимеры с расположением амидных групп “голова к голове”, а в полимере 8 – “голова к хвосту”. Очевидно, что при сополиконденсации 4,4'-дикарбоксидифенилсульфида, 4,4'-диаминодифенилсульфида и 4-амино-4'-карбоксидифенилсульфида распределение звеньев в полученных арамидсульфидах будет статистическим. В то же вре-

мя, как было показано в работе [26], конденсация 4,4'-дихлорбензилида с сульфидом натрия вслед-

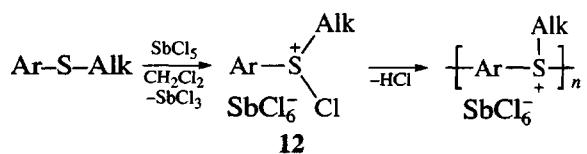
ствие различной активности галогенов приводит лишь к образованию димера



Интересным направлением в синтезе ПАС поликонденсационными методами, развивающимся особенно в последние годы, является окислительная поликонденсация серосодержащих ароматических соединений. Высокомолекулярные ПФС были синтезированы Tsuchida с сотрудниками [28–31] окислительной поликонденсацией алкил-(4-фенилтио)фенилсульфоксидов при комнатной температуре по схеме



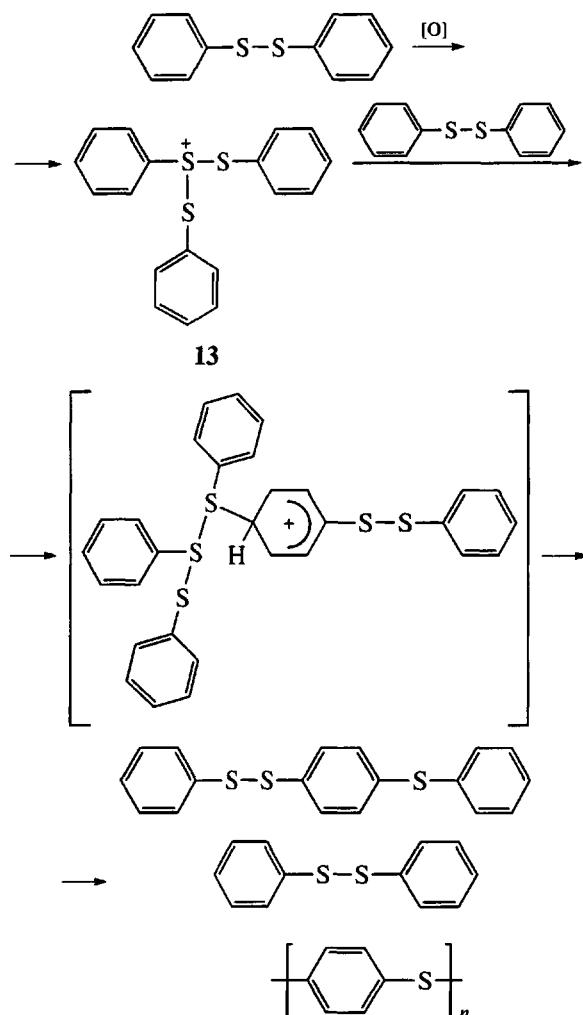
Арилалкилсульфоксиды 10, которые образуются при окислении соответствующих сульфидов азотной кислотой [29], кислородом в присутствии церий-аммоний нитрата [30], 2,3-дихлор-5,6-дицианобензоиноном (ДХДЦБ) [31], затем электрофильно протонируются сильными кислотами с образованием полисульфониевых солей 11,dealкилирование которых под действием пиридина приводит к образованию высокомолекулярных ПФС [28, 29]. Полисульфониевые соли получаются также при окислении арилалкилсульфидов пентахлоридом сурьмы при -60°C [32], однако промежуточным продуктом в этой реакции является не сульфоксид, а гексахлорстибат хлорарилалкилсульфия



Полисульфониевые соли растворимы в ДМСО, муравьиной кислоте, пиридине, сульфолане и ни-

тробензоле [33] и могут использоваться как новые алкилирующие агенты в реакциях с фенолами, анилинами и карбоновыми кислотами [34].

Окислительная дегидрополиконденсация диарилдисульфидов также протекает при комнатной температуре по катионному механизму [35–45]



Катион фенил-бис-(фенилтио)сульфония 13, который образуется при окислении дисульфидной связи пентахлоридом сурьмы [35], хинонами [36–38], кислородом в присутствии ацетилацетоната ванадила [39, 40], электрофильно замещает водород бензольного кольца с образованием соответствующих ПАС. Добавление каталитических количеств кислот Льюиса облегчает окисле-

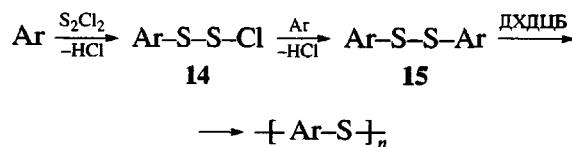
ние диарилдисульфидов хинонами и оксovanадиевыми комплексами [41]. Катализ кислотами Льюиса не только активирует хиноны или оксovanадиевый комплекс, но и способствует понижению окислительно-восстановительного потенциала мономеров [41]. Образование катиона 13 также происходит при электролизе диарилдисульфидов [42, 43] или их фотоокислительной дегидрополиконденсации в кислородной среде под действием 2,3-дицианонафталина [44] или 9,10-дицианоантрацена [45]. Как было показано в работе [45], дегидрополиконденсация бис-(3,5-диметилфенил)дисульфида под действием 2,3-дицианонафталина протекает даже в отсутствие кислорода, и образующийся при этом поли-2,6-диметил-1,4-фениленсульфид растворим в хлороформе, дихлорметане, ТГФ, МП [38].

Исследуя окислительную поликонденсацию алкилзамещенных диарилдисульфидов, авторы работы [37] установили, что наличие алкильных заместителей в *мета*-положении к связанному с серой углероду способствует увеличению скорости стадий окисления и электрофильного замещения и повышению линейности ПАС, в то время как наличие заместителей в положениях 2,6 уменьшает вероятность образования линейных полимеров.

Олигофениленсульфиды с концевыми атомами хлора или брома были получены окислительной дегидрополиконденсацией дифенилдисульфида в присутствии бис-(4-галогенфенил)дисульфида, а α -карбоксиолигофениленсульфиды – окислительной дегидрополиконденсацией дифенилдисуль-

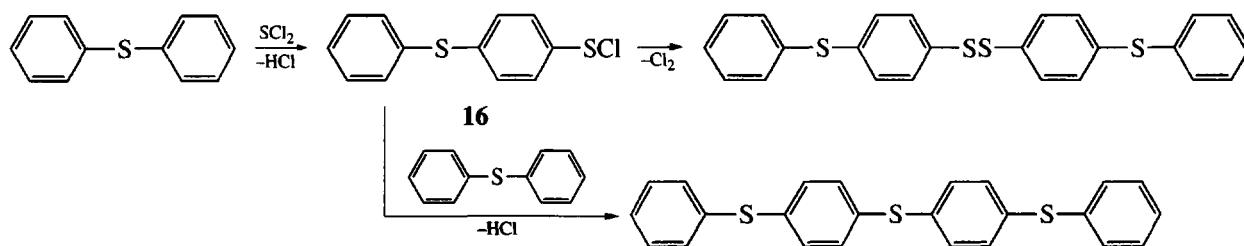
фида в присутствии ароматических йодидов, содержащих карбоксильную группу [46].

Образование ПАС происходит при окислительной поликонденсации ароматических соединений сmonoхлоридом серы при комнатной температуре [47–49]



Монохлорид серы электрофильно атакует молекулу ароматического соединения с образованием арилтиосульфенилхлорида 14, который, соединяясь с другой молекулой ароматического соединения Ar, превращается в диарилдисульфид. Вследствие электрофильного характера замещения в реакцию могут вступать ароматические соединения, активированные электронодонорными заместителями, такие как дифенилсульфид и дифенилоксид [47], *n*-ксилол и дурол [48], фенилтриметилсилан [49]. При окислении диарилдисульфидов 15 ДХДЦБ образуются соответствующие ПАС с количественными выходами. Следует отметить, что использование ДХДЦБ обеспечивает селективное образование ПАС, не содержащих ди- и полисульфидных связей, как это наблюдается в классической реакции ароматических соединений с S_2Cl_2 по Фриделю–Крафтсу [47].

Поликонденсацией дифенилдисульфида с дихлоридом серы в присутствии порошкообразного железа при комнатной температуре были получены олигофениленсульфиды сmono- и дисульфидными связями [50]

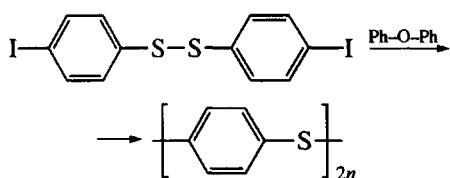


По мнению авторов [50], образование разновидных полимеров связано с тем, что в отличие от S_2Cl_2 дихлорид серы реагирует с дифенилдисульфидом с образованием сульфенилхлорида 16, который не только электрофильно взаимодействует со следующей молекулой дифенилдисульфида, но и претерпевает разрыв связи S–Cl, в результате

чего происходит соединение тиофеноксирадикалов и образование дисульфидной связи.

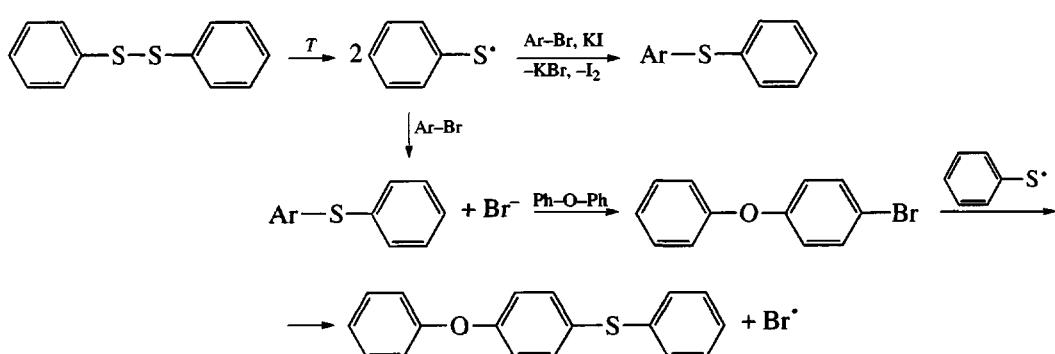
ПАС получаются при гомополиконденсации галогензамещенных диарилдисульфидов при 220–270°C [51–53]. Гомополиконденсацию дигалогензамещенных арилдисульфидов проводят в кипя-

щей смеси хинолина с пиридином в присутствии меди [51] или в дифениловом эфире [52].



При гомополиконденсации бромзамещенных диарилдисульфидов в дифениловом эфире при 250°C реакцию проводят в присутствии KI, чтобы избежать побочной реакции части выделившего-

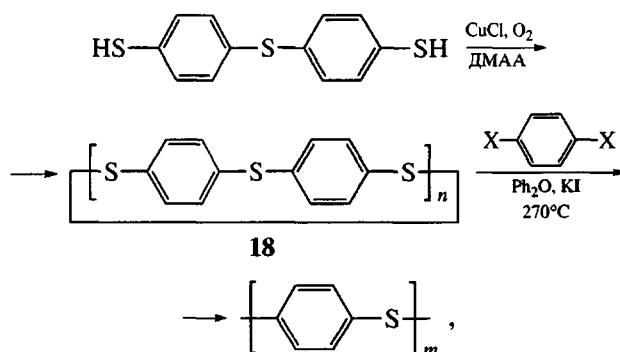
ся брома с дифениловым эфиrom [53]. Дисульфидная связь при термализации расщепляется с образованием тиофероксирадикала, который, атакуя Ar-Br, образует сульфидную связь с отщеплением брома. Как было показано Tsuchida с сотрудниками [53] на модельных соединениях, в присутствии избытка KI бром восстанавливается до бромид-иона. В отсутствие KI атом брома атакует дифениловый эфир с образованием бромдифенилового эфира, который, реагируя с тиофероксирадикалом, превращается в 4-(оксифенил)диарилдисульфид



17

Таким образом, введение в реакцию избытка KI способствует подавлению побочных реакций и образованию ПАС, не содержащих эфирных звеньев [53].

Большое значение в химии ПАС имеют реакции полимерообразования на основе циклических дисульфидных олигомеров [54, 55]. Циклические дисульфидные олигомеры образуются при окислении дитиофенолов в присутствии солей меди [54]



где $n = 2-5$, $X = I, Br$. ПАС получают, проводя поликонденсацию циклических дисульфидов с арилдигалогенидами в дифениловом эфире и в присутствии KI. Чаще в качестве арилдигалоге-

нидов используют дийодарилены [55], при этом соотношение дисульфид : дийодбензол оказывает значительное влияние на температуру кристаллизации конечного полимера. Так, ПФС с наибольшей температурой кристаллизации (150°C) получен при 4%-ном избытке дийодбензола, что является следствием разложения последнего при высокой температуре [54]. По данным работы [56], наибольшая температура кристаллизации соответствует наиболее высокомолекулярному ПФС, поэтому применение дийодосоединений в таких реакциях весьма перспективно. Между тем, при использовании дубромбензола в реакции с цикло-(4,4'-дифениленпропан)дисульфидом Нау с сотрудниками [54] получили сшитые и нерастворимые продукты даже в присутствии KI. Вероятно, это происходит вследствие того, что бром-радикалы реагионноспособнее йод-радикалов, и часть их реагирует не с KI, а с метильными группами мономера. В связи с этим использование арилендигалогенов в таких реакциях ограничено.

Полимеризация макроциклических арилендисульфидов протекает по свободнорадикальному механизму. Так, при полимеризации циклических арилендисульфидов под действием элементной

серы при 200°C Ding и Hay [55] наблюдали образование ПАС с ди- и полисульфидными связями



где $\text{Ar} = \text{---}\bigcirc\text{---S---}\bigcirc\text{---}$; $\text{---}\bigcirc\text{---}\big| \text{---}\bigcirc\text{---}$;

$x > 1$. По мере увеличения в этих полимерах "сульфидности" x происходит снижение их температуры стеклования: если для полисульфида с $x = 2$ температура $T_c = 84^\circ\text{C}$, то при $x = 3 T_c$ уже составляет 50°C, а при $x = 6$ она падает до 12°C.

Представления о механизме реакций, протекающих при синтезе ПАС полимеризацией циклических ариленсульфидов, полученных из дигалогенбензолов и сульфида натрия, обобщены в обзоре [3]. В последние годы круг используемых макроциклических ариленсульфидов был значительно расширен. Например, исследуя гомополиконденсацию 4-бромтиофенолата меди, Hay с сотрудниками [57] обнаружили, что в хинолине при 200°C в условиях высокого разбавления преимущественно происходит образование макроциклического тетramerного ариленсульфида

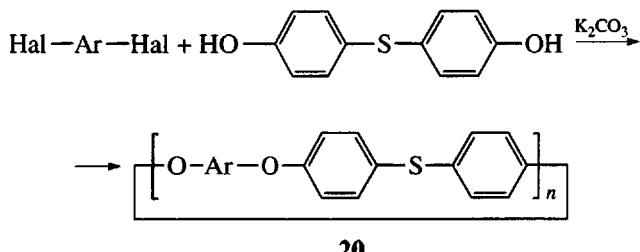


Позднее, осуществляя высокотемпературную гомополиконденсацию 4-бромтиофенола в *m*-терфениле при 270°C, авторы работы [58] получили ПФС с выходом 89–95% и $M_n = 6.9 \times 10^3$. По их мнению, сначала образуются макроциклические фениленсульфиды, которые затем подвергаются полимеризации с раскрытием цикла, инициируемой дисульфидами, серой и макроциклическими фениленсульфидами. Циклический фениленсульфидный гексамер был получен окислительной

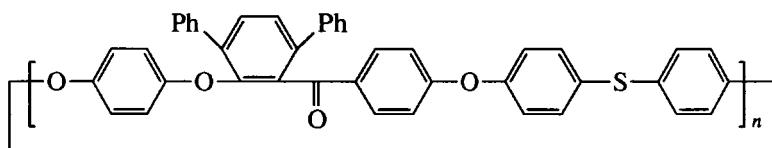
поликонденсацией дифенилдисульфида под действием ДХДЦБ в условиях высокого разбавления [59].

Изучая реакции макроциклизации в синтезе ПФС и его химические превращения, Неделькин с сотрудниками [60] обнаружили, что линейный ПФС в кипящем водном растворе щелочи подвергается химической деструкции с образованием макроциклических фениленсульфидов, которые легко полимеризуются в ПФС как в высокотемпературных условиях с сульфидом натрия, так и при комнатной температуре и давлении 1.5–2.5 кбар в сочетании с деформацией сдвига [61]. Конверсия макроцикла в полимер возрастает с увеличением давления, при этом чем выше давление, тем меньшая деформация требуется для достижения максимальной конверсии.

Все большее значение в синтезе ПАС приобретают реакции полимеризации макроциклических ариленэфирсульфидов и ариленсульфидсульфоксидов, получаемых нуклеофильным замещением. Так, макроциклические ариленсульфидэфиры были получены взаимодействием дигалогенариленов с 4,4'-диоксидифенилсульфидом в условиях высокого разбавления [57]



Полимеризация ариленэфирсульфидных циклических олигомеров 20 протекает под действием соединений с дисульфидной связью. При полимеризации циклического олигомера

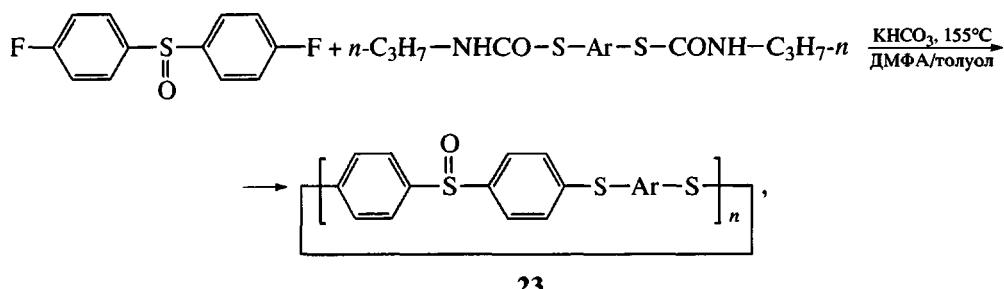
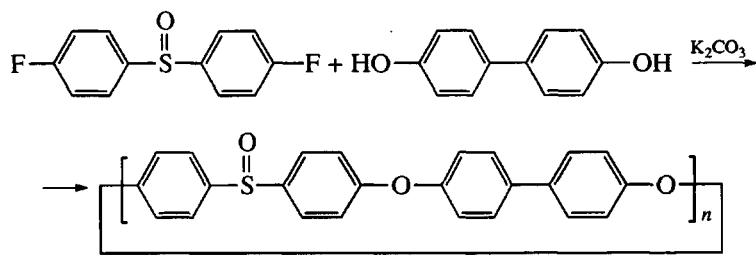


21

образуются термостойкие ПАС с эфирными "мостиками" с $M_w = 103500$.

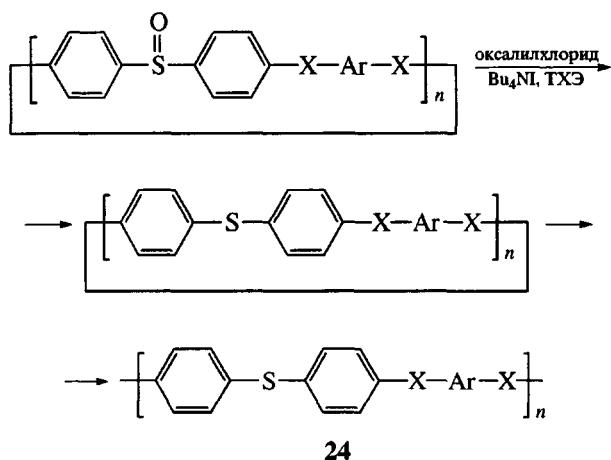
Оригинальный способ получения ПАС заключается в использовании в качестве интермедиатов

ариленэфирсульфоксидных и ариленсульфидсульфоксидных олигомеров 22 и 23, образующихся при взаимодействии 4,4'-дифтордифенилсульфоксида с диоксибифениленом [57] и бис-*N*-метил-*S*-карбаматами [62]



где $\text{Ar} = \text{--} \begin{array}{c} \text{Ph} \\ | \\ \text{S} \\ | \\ \text{Ph} \end{array} \text{--}$; $\text{--} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2 \end{array} \text{--}$.

Циклические ариленсульфидсульфоксиды 23 растворимы в ДМФА, ДМСО, ТГФ, ТХЭ. По данным ГПХ и масс-спектрометрии, циклический продукт с $\text{Ar} = n\text{-Ph-S-Ph}$ содержит больше продуктов с $n > 6$, чем циклический продукт с $\text{Ar} = 1,3\text{-Ph}$. Для получения ПАС 24 циклические ариленсульфоксиды сначала восстанавливали до соответствующих сульфидов оксалилхлоридом в ТХЭ в присутствии тетрабутиламмоний йодида по методике [63], а затем полимеризовали под действием 1 мол. % серы при 300°C [62] или бис-бензотиазолдисульфида [57, 64].

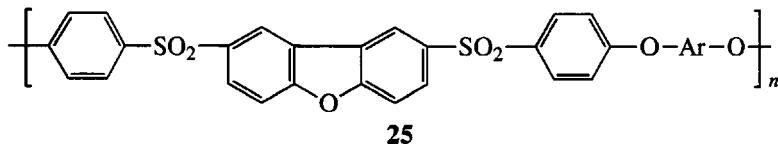


($\text{X} = \text{S}, \text{O}$).

Полиариленсульфоны

Поликонденсационные методы широко применяются для синтеза полиариленсульфонов (ПСФ) $[-\text{Ar}-\text{SO}_2-]$, интерес к которым определяется их высокой химической, термической и термоокислительной устойчивостью [1]. К сожалению, исследования в области химии ПСФ за последние 10 лет в основном сводятся либо к оптимизации ранее известных методов синтеза таких полимеров, либо к их химической модификации. Простейший представитель класса ПСФ – поли-*n*-фениленсульфон – неплавкий и нерастворимый полимер, что ограничивает его практическое использование [2]. Методы синтеза поли-*n*-фениленсульфона подробно рассмотрены в обзорах [1, 2].

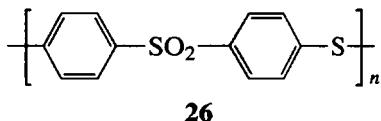
По сравнению с поли-*n*-фениленсульфоном ПСФ с эфирными мостиками – промышленные полимеры; методы их синтеза путем реакций нуклеофильного и электрофильного замещения и свойства рассмотрены в обзоре [65]. Варьирование условий реакций, расширение круга и соотношения применяемых мономеров позволяет получать полиариленэфирсульфоны с различными характеристиками. В последнее время при использовании реакций нуклеофильного замещения интересные результаты были получены при поликонденсации бисфенолов с 3,6-бис-(4-фторфенилсульфонил)дибензофураном [66].



Полиэфирсульфоны с дibenзофурановыми группами 25 оказались термопластичными и растворялись в МП и хлорсодержащих растворителях [66].

Термостойкие полиэфирсульфонкетоны синтезированы реакцией нуклеофильного замещения между диоксидифенилсульфонами и 4,4'-дифторбензофеноном [67]. При этом температура стеклования полимеров повышается с ростом содержания сульфонильных групп. Корейскими учеными [68] синтезированы новые аморфные полиэфирсульфонкетоны, имеющие модуль упругости 2400–3100 МПа и способные образовывать тонкие пленки из раствора в хлороформе.

Аморфные полифениленсульфидсульфоны общей формулы

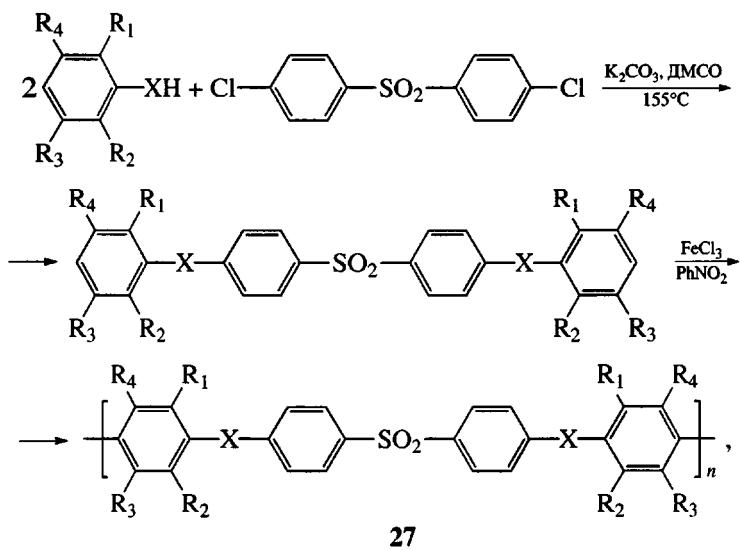


получены поликонденсацией 4,4'-дихлордифенилсульфона с сульфидалом натрия или ароматическими дитиофенонами [15, 17]. При поликонденса-

ции 4,4'-дихлордифенилсульфона с сульфидалом натрия существенную роль играет содержание кристаллизационной воды в сульфиде натрия: полифениленсульфидсульфон с наибольшей $\eta_{\text{пп}}$ образуется при использовании $\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 5.4$. Во избежание трудностей регулирования количества кристаллизационной воды предлагалось использовать вместо сульфида натрия смесь безводных гидросульфида, гидроксида и ацетата натрия [69].

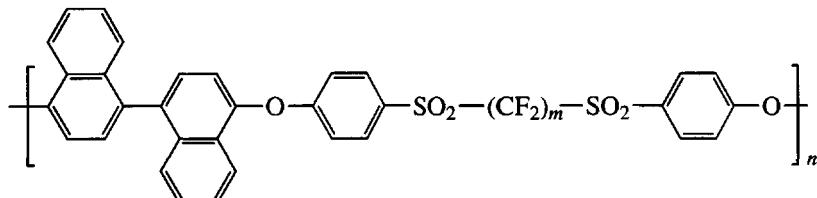
В последнее время активно развивается направление синтеза термостойких полиариленэфирсульфонов полимеризацией макроциклических ариленэфирсульфонов, полученных в условиях сильного разбавления из ароматических дигалогенсульфонов и бисфенолов [70]. В качестве инициаторов полимеризации применяют феноксидные соединения.

Растворимые ароматические полиэфир- и политиоэфирсульфоны 27 с донорными заместителями в бензольном кольце с $\eta_{\text{пп}} = 0.11$ –0.23 дL/g получены Регес с сотрудниками [71] электрофильной реакцией Скулла



($X = \text{O}, \text{S}$). При этом, несмотря на меньшую реакционную способность растущей полимерной цепи, образование ПСФ при окислительной дегидрополиконденсации 4,4'-бис-(фенилтио)дифенилсульфонов протекает легче вследствие боль-

шой нуклеофильности этих мономеров по сравнению с кислородными аналогами. Так же по реакции Скулла были синтезированы полиефирсульфоны с перфторалкильными сегментами [72]

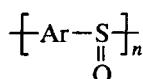


28

Исследования по модификации полисульфонов весьма перспективны в силу разработки на их основе материалов с полезными свойствами [73]. Известно [74], что уже в 1998 г. мировой рынок ароматических полисульфонов и полиэфирсульфонов превысил 20000 тонн. Основными потребителями ПСФ являются автомобильстроение, медицина, электротехника и электроника. К сожалению, расширение масштабов применения этих полимеров пока сдерживается их высокой ценой.

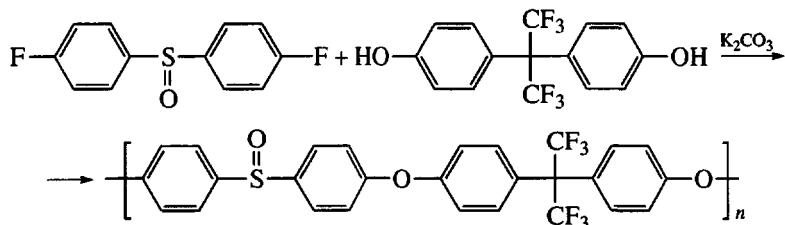
Полиариленсульфоксиды

Одним из новейших классов серосодержащих полимеров являются полиариленсульфоксиды



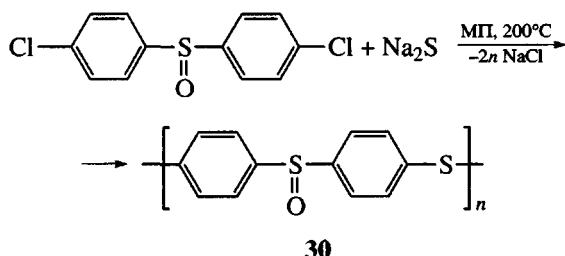
До недавнего времени получение полиариленов, содержащих в основной цепи сульфоксидные группы, было осложнено труднодоступностью подходящих мономеров. В ранних исследованиях упоминалось об образовании полифениленсульфоксида в результате гомополиконденсации бензолсульфовой кислоты в концентрированной серной кислоте [75], но последующими работами этот факт подтвержден не был, и пути синтеза незамещенного поли-1,4-фениленсульфоксида ни поликонденсационными, ни поликонденсационными методами пока не найдены.

С другой стороны, реакция поликонденсации нашла применение в синтезе полиариленэфирсульфоксидов [63] и полиариленсульфидсульфоксидов [76]. Так, Riffle с сотрудниками [63] получили термостойкий полиариленэфирсульфоксид поликонденсацией 4,4'-дифтордифенилсульфоксида и калиевой соли 2,2-дифенилолгексафтпропана



29

Аморфный полимер с чередующимися сульфоксидной и сульфидной группами между 1,4-замещенными фрагментами – поли-1,4-фениленсульфидсульфоксид, растворимый в ряде органических растворителей, был синтезирован авторами данного обзора [77] поликонденсацией 4,4'-дихлордифенилсульфоксида с сульфидом натрия



30

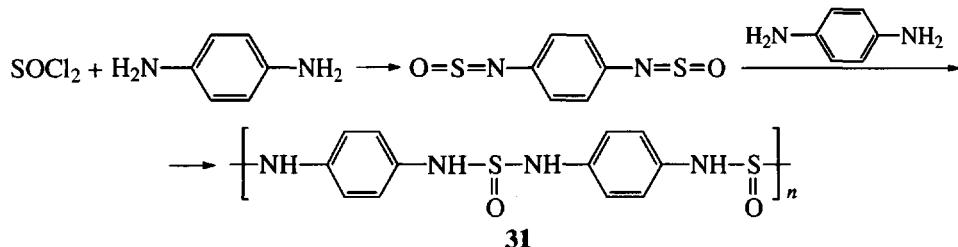
Вследствие активирующего влияния сульфоксидной группы в 4,4'-дихлордифенилсульфоксиде, впервые описанном как индивидуальное органическое соединение только в 1972 г. [78], удалось получить полимер с $\eta_{\text{пп}}$ до 0.27 дL/g и $T_c = 195^\circ\text{C}$ [77].

Другие серосодержащие полиарилены

Наряду с ароматическими полисульфидами, полисульфоксидами и полисульфонами представляют интерес и некоторые другие классы серосодержащих полиариленов. В последние годы разработаны поликонденсационные методики синтеза ароматических полiamидсульфонамидов, полисульфонамидов, сложных политиоэфиров и других полиме-

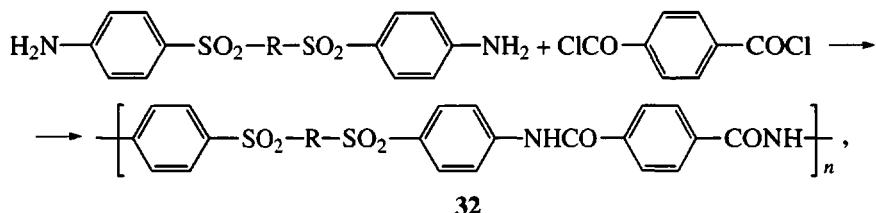
ров с комплексом ценных свойств. Проводящие поли-(бис-*n*-фенилендиамино)сульфоксиды были

получены конденсацией тионилхлорида с избытком *n*-фенилендиамина по схеме [79]



Приведенная вязкость таких полимеров 0.16 дл/г, а электропроводность составляет $9.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$, что превышает значение электропроводности полимеров на основе бис-*N*-сульфинилбензидина, описанных в работе [80].

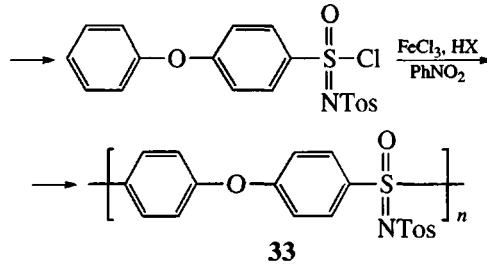
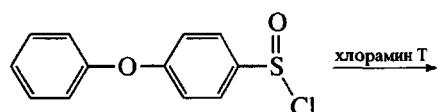
Поликонденсацией сульфонилированных диаминов с ацилдихлоридами синтезированы полиамидсульфонамиды с приведенной вязкостью до 1.11 дл/г [81]



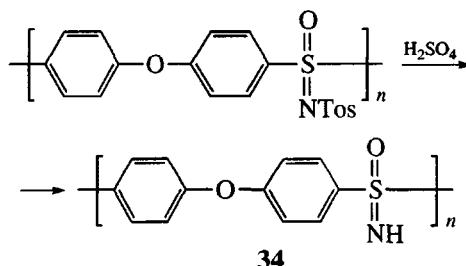
где R = N(*cyclohexyl*)₂, HNCH₂-Ph-CH₂NH. В качестве ацилдихлоридов авторы предлагают использовать дигалогенангидриды фталевых кислот. Стойкость полиамидсульфонамидов к растворам щелочей и кислот достигается благодаря сочетанию в полимере арамидных звеньев с арилесульфоновыми.

Олигомерные полисульфонимиды с концевыми группами, придающими им способность к спиреванию, получают взаимодействием замещенных фталевых ангидридов, гидроксиариламинов и мономеров, содержащих группы, способные к структурированию [82].

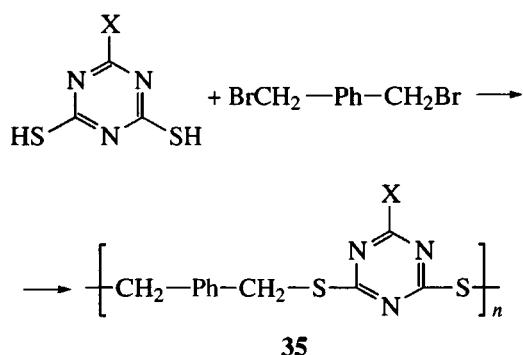
Новый полисульфоксимин с тозильной группой у атома азота синтезирован Takata с сотрудниками [83] окислительной поликонденсацией 4-феноксибензолсульфонимидоилхлорида в условиях реакции Фриделя–Крафтса с выходом 80%



Интересно, что незамещенный бензолсульфонимидоилхлорид в данных условиях не подвергается поликонденсации из-за низкой электронной плотности бензольного ядра [84]. N-замещенный полисульфоксимин гидролизуется под действием концентрированной серной кислоты с образованием незамещенного полисульфоксимина – моноазоаналога полиэфирсульфона [84]

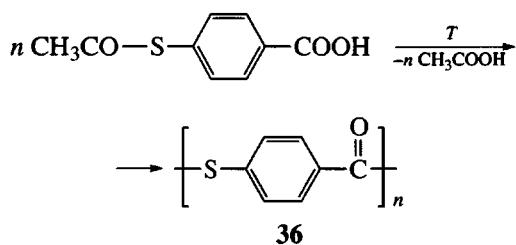


Взаимодействием ксилилендибромидов сmono- и дисульфидами натрия получены термически устойчивые поликсилиленсульфиды [85]. Как показали Montaudo с сотрудниками [86], поликсилилены с дисульфидными связями термически устойчивы до 250°C, что на 30 градусов ниже, чем у полимеров с моносульфидными связями. Высокомолекулярные поли-6-замещенные 1,3,5-триазин-2,4-дитиоксилилены синтезированы Kim с сотрудниками [87] поликонденсацией 6-замещенных 1,3,5-триазин-2,4-дитиолов с *m*- и *n*-ксилилендибромидами в присутствии четвертичных аммониевых солей при 50–90°C



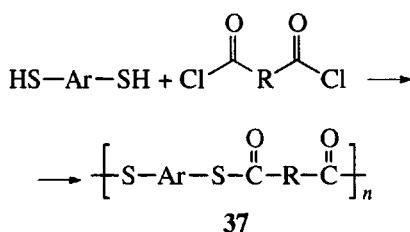
Полимеры 35 отличаются высокой прозрачностью и растворимы в ТГФ и диоксане [87].

В химии сложных ароматических политиоэфиров большое внимание отводится полимеркарбонатам и политиокарбонатам. Высококристаллические поли-4-меркаптобензоаты со средней степенью полимеризации выше 200 были получены Kricheldorf с сотрудниками [88] гомополиконденсацией S-ацетил-4-меркаптобензойной кислоты при 300–350°C



Температура стеклования полимеркарбоната составляет 366°C, а термостоек он до 410°C. Перспективность данного метода синтеза сложных политиоэфиров состоит, на наш взгляд, в доступности всех исходных реагентов: S-ацетил-меркаптобензойную кислоту авторы предлагают получать из 4-аминобензойной кислоты – крупнотоннажного промышленного продукта. Сложные поли-S-арилтиоэфиры также были получены

межфазной поликонденсацией дитиофенолов и галогенангидридов дикарбоновых кислот [89, 90]



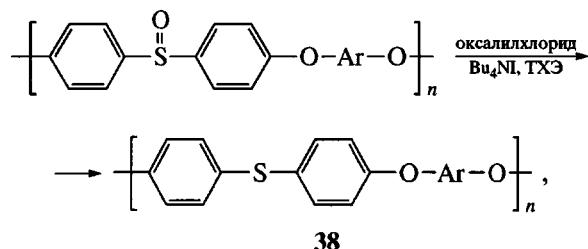
Использование катализаторов межфазного переноса в данной реакции способствует существенному увеличению удельной вязкости политиоэфиров по сравнению с этим показателем для политиоэфира, синтезированного поликонденсацией дитиофенолов с адипоилдихлоридами в растворе [89].

Ароматические политиокарбонаты, обладающие высокой термостойкостью, были получены Montaudo с сотрудниками [91] взаимодействием бисхлорформиата бисфенола A и ароматических дитиолов.

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИНТЕЗЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛЕНОВ

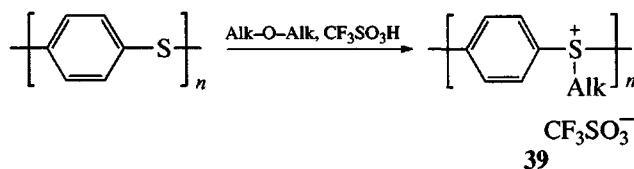
Полиариленсульфиды

Непосредственно для синтеза ПФС полимераналогичные превращения не использовались. В то же время появились данные о возможности синтеза ПАС восстановлением полиариленсульфоксидов. Например, Riffle с сотрудниками [63], восстанавливая полиариленэфирсульфоксид оксалилхлоридом в присутствии четвертичных аммониевых солей в хлорированных углеводородах, получили с количественным выходом полиариленэфирсульфид



где Ar = . Как и следовало ожидать, восстановление полиариленсульфоксида не сопровождалось изменением ММ полимера [63].

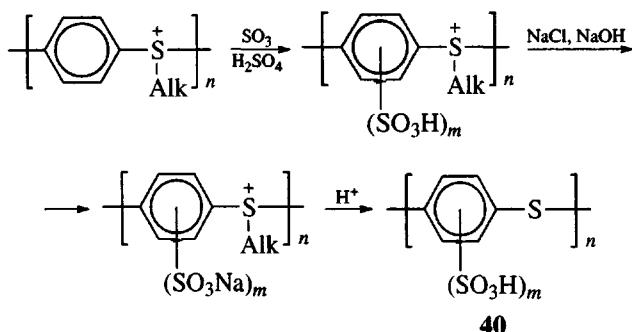
Полимераналогичные превращения ПАС использовали в целях регулирования их свойств. Например, улучшение растворимости ПФС достигается его переводом в полисульфониевые соли [92]



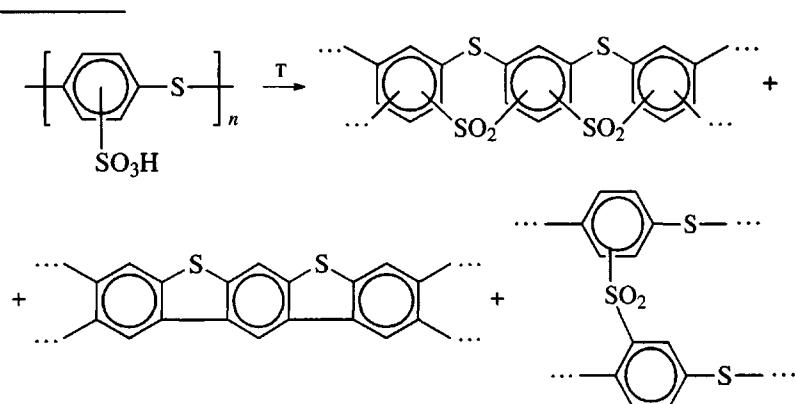
Деалкилирование полисульфониевой соли 39 приводит к исходному ПФС с сохранением ММ [92]. Следует отметить, что фотохимическое воздействие на полисульфониевые соли вызывает деструкцию полимерной цепи [93].

Сульфированные ПФС с проводимостью свыше 10^{-2} См/см были синтезированы Tsuchida с соавторами [94] последовательными полимерана-

логичными превращениями полифениленсульфониевых солей

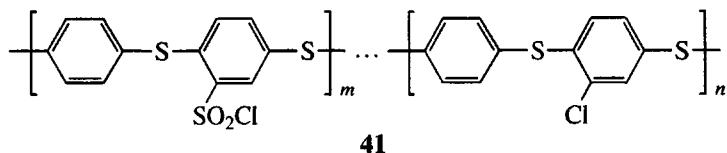


Полифениленсульфидсульфокислота 40 растворима в воде, метаноле и устойчива до 250–265°C [94]. При температурах выше 250–265°C происходит дегидратация продукта с образованием меж- и внутримолекулярных сульфоновых связей [95]

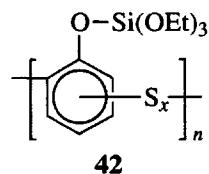


Интересно, что при сульфировании ПФС триоксидом серы Montoneri [96] получил полифениленсульфидсульфокислоту, часть которой не растворялась ни в одном из растворителей. Обрабатывая ее тионилхлоридом, он установил,

что происходит образование разнозвенного полимера, состоящего из фениленсульфидсульфохлоридных и хлорфениленсульфидных звеньев и растворяющегося в избытке SOCl_2 и хлорформе

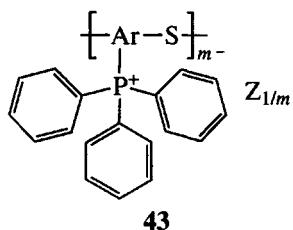


В последнее время были запатентованы полiamинофениленсульфиды, синтезированные восстановлением ПАС с нитрогруппами в боковой цепи [97]. Новые фенолсульфидсилоксановые олигомеры были получены переэтерификацией тетраэтоксисилана или олигоэтоксисиланов с фенолсульфидными олигомерами [98]



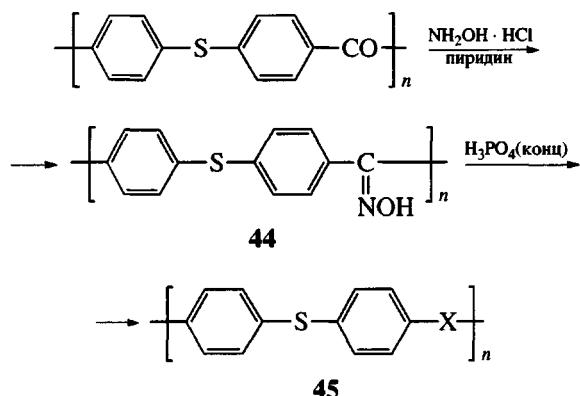
Полиариленсульфиды, содержащие трифенилфосфониевые группы, синтезированы взаимо-

действием бромсодержащих ПАС с PPh_3 в присутствии галогенидов металлов [99]. Такие полимерные иономеры имеют, видимо, следующее строение:



где $\text{Ar} = \text{Ph}, \text{Ph}-\text{Ph}$; Z – противоион ($\text{CO}_3^{2-}, \text{CN}^-, \text{OCN}^-, \text{OH}^-, \text{NO}_3^-, \text{Hal}^-$), m – заряд противоиона и применяются в качестве материала для мембран, используемых для ультрафильтрации, осмоса и диализа.

С помощью полимераналогичных реакций был разработан новый подход к получению ПАС с амидными группами в цепи, синтез которых традиционными поликонденсационными методами затруднен [100, 101]. Он заключается в полимераналогичном превращении полифениленсульфидкетона в соответствующий полиоксим 44 и последующей перегруппировка Бекмана полифениленсульфидоксима 44 со статистическим распределением амидных групп в полимерной цепи по схеме

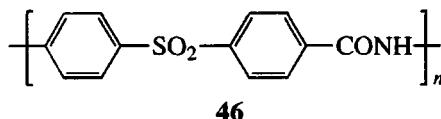


($X = \text{CONH}$ или NHCO). Данный способ предполагает получение полисульфидамидов с заданными значениями ММ, поскольку приведенная вязкость полимеров в результате превращений существенным образом не меняется [101]. В качестве альтернативного метода синтеза полифениленсульфидоксима авторы предлагали также использовать поликонденсацию оксима 4,4'-дихлорбензофенона с сульфидом натрия [100]. Согласно термомеханическим испытаниям, аморфные полифениленсульфидоксим и полифениленсульфидамид размягчаются

при 230 и 215°C соответственно и по теплостойкости несколько уступают кристаллическому ПФС, что связано с различной надмолекулярной структурой образцов [101].

Полиариленсульфоны

По-прежнему перспективным методом синтеза полностью ароматических ПСФ остается окисление соответствующих полисульфидов. Вследствие ограниченной растворимости обоих полимеров окисление проводят в твердой фазе под действием пероксида водорода, растворенного в уксусной кислоте [102]. Впоследствии эта реакция применялась при изучении окисления сульфидных связей в таких полимерах, как полифениленсульфидкетон, полифениленсульфидсульфон [103] и полифениленсульфидамид [104]. Интересно, что при окислении аморфного полифениленсульфидсульфона происходит перестройка надмолекулярной структуры, в результате чего образуется кристаллический полип-*n*-фениленсульфон, в то время как при окислении полисульфидкетона идет аморфизация образца и наблюдается снижение теплостойкости [103]. Окисление полифениленсульфидамтида не сопровождается изменением надмолекулярной структуры полимера и приводит к аморфному полифениленамидсульфону [104]

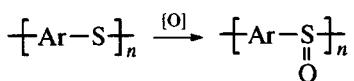


Пероксид водорода в уксусной кислоте применялся для окисления полимеров с сульфоксидными группами. Так, в полисульфоны были превращены полиариленсульфоксиды, полиариленсульфидсульфоксиды [77] и смеси полиариленсульфидов и сульфоксидов [105]. По данным [105], конверсия сульфидных и сульфоксидных групп в сульфоновые достигает 95–99%. Полифениленсульфидсульфоны с M_w до 23 500 синтезированы окислением полисульфониевых солей пероксидом водорода в трифтормукусной кислоте с последующим деалкилированием продукта пиридином [106].

Полиариленсульфоксиды

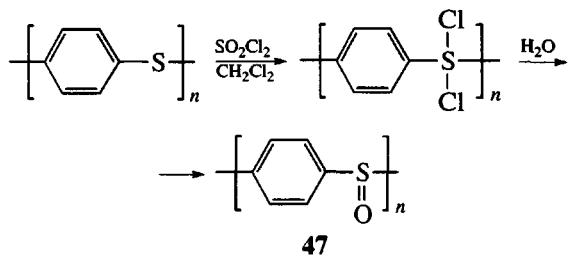
В настоящее время полимераналогичные превращения находят применение в синтезе незамещенного поли-1,4-фениленсульфоксида, получение которого реакциями полимеризации и поликонденсации, как было показано выше, затруднено. Образование поли-1,4-фениленсульфоксида происходит

при окислении ПФС различными окислительными системами [107–117]



Например, полиариленсульфоксиды, содержащие до 80% сульфоксидных групп и растворимые при комнатной температуре в ДМСО и МП, были синтезированы окислением ПАС под действием N_2O_4 в дихлоруксусной кислоте [107]. По данным работы [108], конверсия сульфидных связей достигает 98% при использовании в качестве окислителя 85%-ной азотной кислоты при 40°C, хотя авторы умалчивают о возможном протекании нитрования по бензольному ядру. Среди других используемых окислительных систем отмечены перидатные [109] и смесь азотной кислоты с метансульфокислотой [110]. Между тем, авторы работ [111–114], использующие последнюю смесь для синтеза алифатических полисульфоксидов, при применении ее для окисления ароматических полисульфидов получили полимеры с сульфоновыми группами. Запатентованный немецкими учеными метод синтеза полиариленсульфоксидов окислением ПАС пероксидом водорода в хлоруксусной кислоте и в хлорметансульфокислоте [115] также противоречив, хотя пероксид водорода в уксусной кислоте успешно использовался в синтезе поликсиэтиленов с сульфоксидными группами в боковой цепи [116]. Следует отметить, что применение перечисленных выше окислительных систем неизбежно приводит к частичному переокислению сульфидных связей до сульфоновых и, как следствие, побочным продуктам.

Образование бездефектного поли-1,4-фениленсульфоксида наблюдали Савин и Неделькин [117] при окислении сульфидных связей в сульфоксидные сульфурилхлоридом



47

Реакцию проводили при комнатной температуре в инертном растворителе, содержащем небольшое количество влаги для гидролиза промежуточно образующегося сульфурана, и высокая глубина окисления связей Ph-S до сульфоксидных была подтверждена ИК-спектроскопией и элементным анализом. По данным ДТА, температура стеклования полифениленсульфоксида составляет

100°C, а по термической устойчивости он превосходит ПФС. Следует отметить, что при проведении этой реакции в отсутствие растворителя происходит образование хлорированного в ядро полимера – поли-(2,5-дихлор)-1,4-фениленсульфида, а при добавлении в эту систему AlCl_3 -поли(тетрахлор)-1,4-фениленсульфида, не содержащего водорода [117].

Учитывая новизну полиариленсульфоксидов, свойства этих полимеров в достаточной степени не изучены. Не ясны пока и области их практического применения. По имеющимся данным материалы на основе полиариленсульфоксидов находят применение в изготовлении пленок, волокон и мембран [107].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев В.А., Неделькин В.И. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В.В. М.: Наука, 1980.
2. Сергеев В.А., Неделькин В.И. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В.В. М.: Наука, 1988.
3. Неделькин В.И. // Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Беленьского Л.И. М.: Химия, 1988.
4. Radden P. // Kunststoffe. 1999. V. 89. № 10. P.146.
5. Lapice A., Radden P. // Kunststoffe. 1998. B. 88. № 10. S. 1730.
6. Halasa E. // Polymery. 1999. T. 44. № 2. P. 79.
7. Пат. 5898061 США. 1999 // РЖХим. Химия высокомолек. соед. 2000. № 6. 00.06-19C414.
8. Пат. 5929203 США. 1999 // РЖХим. Химия высокомолек. соед. 2000. № 5. 00.05-19C408П.
9. Пат. 5905137 США. 1999 // РЖХим. Химия высокомолек. соед. 2000. № 5. 00.05-19C410П.
10. Заявка 19614126 Германия. 1997 // РЖХим. Химия высокомолек. соед. 1999. № 5. 5C408П.
11. Park L.S., Lee S.C., Nam J.I. // J.Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 11. P. 2117.
12. Неделькин В.И., Овсянникова С.И., Квачев Ю.П., Чайка Е.М., Дубовик И.И., Ильина М.Н., Генин Я.В., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 5. С. 725.
13. Корнеева Н.В., Горбаткина Ю.А., Неделькин В.И., Овсянникова С.И., Андрианова О.Б., Сергеев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 58.

14. Gopakumar T.G., Ponrathnam S., Rajan C.R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 15. P. 2707.
15. Неделькин В.И., Андианова О.Б. // Тез. докл. 6 Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка. 1997. Т. 2. С. 89.
16. Pat. 90286719 Japan. 1991 // Chem. Abstrs. 1991. V. 114. P144276q.
17. Неделькин В.И., Сергеев В.А. // Докл. АН СССР. 1992. Т. 326. № 3. С. 480.
18. Ding Y., Hay A.S. // J. Macromol. Sci., Pure. Appl. Chem. 1997. V. 34. № 3. P. 405.
19. Imai Y., Yamanaka K., Ishikawa H., Kakimoto M. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 1. P. 95.
20. Freund T., Mullen K., Scherf U. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 2. P. 547.
21. Kondo S., Mori H., Kadomatsu M., Sato K., Ando T., Kakuno T., Kunisada H., Yuki Y. // J. Macromol. Sci., Pure. Appl. Chem. 1996. V. 33. № 6. P. 811.
22. Ding Y., Hlil A.R., Hay A.S., Tsuchida E., Miyatake K. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 2. P. 315.
23. Ding Y., Hay A.S. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 8. P. 2690.
24. Ding Y., Hlil A.R., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 6. P. 1201.
25. Nykolyszak T., Fradet A., Marechal E. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 47. P. 363.
26. Nykolyszak T., Fradet A., Marechal E. // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 9. S. 2221.
27. Nykolyszak T., Fradet A., Marechal E. // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 9. S. 2231.
28. Yamamoto K., Shouji E., Nishide H., Tsuchida E. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 13. P. 5819.
29. Tsuchida E., Shouji E., Yamamoto K. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 26. P. 7144.
30. Tsuchida E., Shouji E., Suzuki F., Yamamoto K. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 4. P. 1057.
31. Yamamoto K., Shouji E., Suzuki F., Kobayashi S., Tsuchida E. // J. Org. Chem. 1995. V. 60. № 2. P. 452.
32. Shouji E., Yamamoto K., Tsuchida E. // Chem. Lett. 1993. № 11. P. 1927.
33. Haryono A., Yamamoto K., Shouji E., Tsuchida E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 4. P. 1202.
34. Shouji E., Nishimura S., Yamamoto K., Tsuchida E. // Polym. Adv. Technol. 1994. V. 5. P. 507.
35. Tsuchida E., Yamamoto K., Nishide H., Yoshida S., Jikei M. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2101.
36. Tsuchida E., Yamamoto K., Jikei M., Nishide H. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 930.
37. Yamamoto K., Jikei M., Katoh J., Nishide H., Tsuchida E. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 10. P. 2698.
38. Jikei M., Katoh J., Sato N., Yamamoto K., Nishide H., Tsuchida E. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1992. V. 65. № 8. P. 2029.
39. Yamamoto K., Tsuchida E., Jikei M., Oyaizu K., Nishide H. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 13. P. 3432.
40. Yamamoto K., Jikei M., Oyaizu K., Suzuki F., Nishide H., Tsuchida E. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1994. V. 67. № 1. P. 251.
41. Oyaizu K., Iwasaki N., Yamamoto K., Nishide H., Tsuchida E. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1994. V. 67. № 5. P. 1456.
42. Yamamoto K., Tsuchida E., Nishide H., Youchida S., Park Y.-S. // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. № 9. P. 2401.
43. Yamamoto K., Iwasaki N., Nishide H., Tsuchida E. // Eur. Polym. J. 1992. V. 24. № 4. P. 341.
44. Yamamoto K., Oyaizu K., Tsuchida E. // Chem. Lett. 1993. № 6. P. 1001.
45. Yamamoto K., Oyaizu K., Tsuchida E. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. P. 3087.
46. Tsuchida E., Yamamoto K., Oyaizu K., Suzuki F. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 2. P. 409.
47. Yamamoto K., Jikei M., Miyatake K., Katoh J., Nishide H., Tsuchida E. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 15. P. 4312.
48. Miyatake K., Jikei M., Katoh J., Yamamoto K., Nishide H., Tsuchida E. // Polym. Adv. Technol. 1994. V. 5. P. 216.
49. Shouji E., Yamamoto K., Katoh J., Nishide H., Tsuchida E. // Polym. Adv. Technol. 1993. V. 4. P. 12.
50. Miyatake K., Jikei M., Yamamoto K., Nishide H., Tsuchida E. // Polym. Adv. Technol. 1992. V. 3. P. 401.
51. Lovell P.A., Still R.H. // Brit. Polym. J. 1990. V. 22. P. 27.

52. Hay A.S., Wang Z.Y. // *Macromolecules*. 1991. V.24. № 1. P.333.
53. Tsuchida E., Yamamoto K., Jikei M., Miyatake K. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 16. P. 4113.
54. Ding Y., Hay A.S. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 13. P. 4811.
55. Ding Y., Hay A.S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1997. V. 35. № 14. P. 2961.
56. Fagerburg D.R., Watkins J.J., Lawrence P.B. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 1. P. 114.
57. Wang Y.-F., Chan K.P., Hay A.S. // *Macromolecules*. 1995. V.28. № 18. P. 6371.
58. Ding Y., Hay A.S. // *Macromolecules*. 1997. V.30. № 6. P. 1849.
59. Miyatake K., Yokoi Y., Yamamoto K., Tsuchida E., Hay A.S. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 15. P. 4502.
60. Неделькин В.И., Астянков А.В., Сергеев В.А. // Докл. АН СССР. 1992. Т. 326. № 2. С. 291.
61. Неделькин В.И., Жорин В.А., Астянков А.В., Сергеев В.А., Ениколов Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 9. С. 1535.
62. Wang Y.-F., Hay A.S. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 14. P. 5050.
63. Babu J.R., Brink A.E., Konas M., Riffle J.S. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 23. P. 4949.
64. Wang Y.-F., Hay A.S. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 2. P. 182.
65. Lakshmana R.V. // *J. Macromol. Sci. C*. 1999. V. 39. № 4. P. 655.
66. Cormier L., Lucotte G., Delfort B. // *Polym. Bull.* 1991. V. 26. № 4. P. 395.
67. Rao L.V., Sabeena P.J., Rao R.M., Minan K.N. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 73. № 11. P. 2113.
68. Han Y.-K., Chi S.D., Kim Y.N., Park B.K., Jin J.I. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 4. P. 916.
69. Eur. pat. 411625. 1991 // *Chem. Abstrs.* 1991. V. 114. 144274m.
70. Xie D., Ji D., Gibson H.W. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 17. P. 4814.
71. Percec V., Wang J.H., Oishi Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1991. V. 29. № 7. P. 949.
72. Percec V., Wang J.H., Oishi Y., Feering A.E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1991. V. 29. № 7. P. 965.
73. Шленский О.Ф., Минакова Н.В., Аристов В.М., Зеленев Ю.В., Быков Г.П. // *Материаловедение*. 1999. № 6. С.15.
74. Eichenauer U., Ahlers J. // *Kunststoffe*. 1999. B. 89. № 10. S. 140.
75. Gabler R., Studinka J. // *Chimia*. 1974. № 28. P.567.
76. Зачернюк Б.А., Савин Е.Д., Андрианова О.Б., Неделькин В.И. // Тез. докл. 2 Всерос. симп. "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черноголовка, 2000. Т. 2. С. 19.
77. Зачернюк Б.А., Савин Е.Д., Моторнов М.И., Неделькин В.И. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 6. С. 1070.
78. Wong C.M., Ho T.-L. // *Synthesis*. 1972. № 10. P. 561.
79. Ghander A.M., El-Sonbati A.Z., Diab M.A. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. № 2. P. 447.
80. Gosh M., Rahman M.S., Maiti S. // *J. Polym. Mater.* 1985. № 2. P. 29.
81. Chan W., Lam-Leung S.Y., Ding J., Ng C. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1995. V. 33. № 15. P. 2525.
82. Пат. 5530089 США. 1996 // РЖХим. Химия высокомолек. соед. 1999. № 1. 1C377П.
83. Takata T., Nakamura K., Endo T. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 7. P. 2696.
84. Takata T. // *Phosph. Sulfur and Silicon and Relat. Elem.* 1997. № 120/121. P. 405.
85. Kishore K., Ganesh K. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 17. P. 4700.
86. Montaudo G., Puglisi C., Leeuw J.W., Hartgers W., Kishore K., Ganesh K. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 20. P. 6466.
87. Kim J.J., Oishi Y., Hirahara H., Mori K. // *Jpn. J. Polym. Sci. Technol.* 1999. V. 56. № 3. P. 159.
88. Kricheldorf H.R., Conradi A. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 1. P. 14.
89. Hiroshi H., Mitsuaki T. // *Appl. Macromol. Chem. Phys.* 1999. № 267. P. 57.
90. Kameyama A., Mirakami Y., Nishikubo T. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 20. P. 6676.

91. Montaudo G., Puglisi C., Berti C., Marianucci E., Pilitati F. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. № 8. P. 2657.
92. Miyatake K., Endo T., Tsuchida E. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 26. P. 8786.
93. Tsuchida E., Yamamoto K., Shouji E., Haryono A. // *Chem. Commun.* 1996. № 17. P. 2091.
94. Miyatake K., Iyotani H., Yamamoto K., Tsuchida E. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 21. P. 6969.
95. Song H.Y., Miyatake K., Yamamoto K., Tsuchida E. // *Polym. Adv. Technol.* 1994. V. 5. P. 309.
96. Montoneri E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. № 9. P. 3043.
97. Pat. 3929171 Germany. 1991 // *Chem. Abstrs.* 1991. V. 115. 30162q.
98. Неделькин В.И., Измайлов Б.А. // Тез. докл. 6 Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1997. Т.2. С.88.
99. Заявка 19546912 Германия. 1997 // РЖХим. Химия высокомолек. соед. 1999. № 1. 1C386П.
100. Savin E.D., Nedel'kin V.I., Zachernyuk B.A. // Int. Symp. "New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation". Saint-Petersburg, 1997. P. 97.
101. Зачернюк Б.А., Савин Е.Д., Чайка Е.М., Бузин М.И., Генина М.М., Неделькин В.И. // Пласт. массы. 1999. № 1. С. 8.
102. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 533.
103. Овсянникова С.И. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.
104. Зачернюк Б.А., Савин Е.Д., Андрианова О.Б., Неделькин В.И. // Тез. докл. XX Всерос. конф. по химии и технологии органических соединений серы. Казань, 1999. С. 59.
105. Kratz T., Kagermeier S., Zeib W. Pat. 19823224 Germany. 1999.
106. Tsuchida E., Yamamoto K., Shouji E. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 26. P. 7389.
107. Disch S., Haubs M., Schonfeld A. Pat. 829505 Germany. 1993.
108. Scheckenbach H. Pat. 19636001 Germany. 1998.
109. Yang C., Yang W.D. // *Syn. Commun.* 1999. V. 29. № 15. P. 2575.
110. Daoust D., Bebelman S., Godard P., Coisne J.M., Straizelle C. // *Polymer*. 1996. V. 37. № 16. P. 3879.
111. Oyama T., Naka K., Chujo Y. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 16. P. 5240.
112. Oyama T., Ozaki J., Chujo Y. // *Polym. Bull.* 1997. V. 38. № 4. P. 379.
113. Oyama T., Ozaki J., Chujo Y. // *Polym. Bull.* 1998. V. 40. № 4/5. P. 503.
114. Oyama T., Ozaki J., Chujo Y. // *Polym. Bull.* 1998. V. 40. № 6. P. 615.
115. Заявка 19751239 Германия. 1999 // РЖХим. Химия высокомолек. соед. 2000. № 6. 00.06-19C424П.
116. Lee J.-C., Litt M.H., Rogers C.E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 5. P.793.
117. Савин Е.Д., Неделькин В.И., Зверев Д.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 8. С. 1412.

Recent Advances in the Chemistry of Sulfur-Containing Poly(arylenes)

B. A. Zachernyuk, E. D. Savin, and V. I. Nedel'kin

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Current trends in the synthesis of sulfur-containing poly(arylenes) are reviewed. Chemical aspects concerning the preparation of poly(arylene sulfides), poly(arylene sulfones), poly(arylene sulfoxides), and other sulfur-containing poly(arylenes) using such new synthetic approaches as oxidative polycondensation of sulfur-containing compounds, polymerization of sulfur-containing macrocycles, polymer-analogous transformations, and other reactions are considered.