

УДК 541.64:542.954

АЗОАНАЛОГИ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОКСИДОВ И ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОВ

© 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

Поступила в редакцию 13.11.2001 г.
Принята в печать 06.12.2001 г.

Окислительным имидированием поли-1,4-фениленсульфифида и поли-1,4-фениленсульфоксида синтезированы новые поли-1,4-фениленсульфимид и поли-1,4-фениленсульфоксимида – азоаналоги поли-1,4-фениленсульфоксида и поли-1,4-фениленсульфона. Показано, что реакции окислительно-го имидирования по сульфидным и сульфоксидным группам протекают в разных условиях.

Наиболее изученными классами серосодержащих полимеров являются полимеры сульфиды, полимеры сульфонаты, а с недавнего времени

и полимеры с сульфоксидными группами в цепи. Ароматические полисульфимиды и полисульфоксимииды



– азоаналоги полимеров сульфоксидов и полимеров сульфонатов соответственно, в отличие от известных в органической химии низкомолекулярных арилсульфимидов и арилсульфоксимидов, практически не исследованы [1]. Между тем, введение в структуру полимеров связей сера–азот представлялось бы перспективным с точки зрения получения максимальной электропроводности, так как при этом следовало бы ожидать совмещения в одном полимере лучшей перерабатываемости и устойчивости полимеров с высокой электропроводностью политиазила (SN_x), на основе которого ранее были получены полимерные сверхпроводники [2].

Использование рассматриваемого в работе Takata с сотр. [3] метода получения ароматических

полисульфоксимиидов (авторы цитируемой работы называют их полисульфоксимиинами) гомополиконденсацией бензолсульфонимидоилхлоридов ограничивается реакционной способностью последних. Например, используя 4-феноксибензолсульфонимидоилхлорид, авторам работы [3] удалось получить полимер с 80%-ным выходом, в то время как незамещенный бензолсульфонимидоилхлорид в реакцию гомополиконденсации не вступает из-за низкой электронной плотности бензольного ядра.

Цель настоящей работы – синтез новых типов азоаналогов полимеров сульфоксидов и полимеров сульфонатов окислительным имидированием ароматических полисульфидов и полисульфоксидов и исследование влияния сульфимидной и сульфоксимиидной групп на свойства полученных полимеров.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Хлорамин Т тригидрат (ч.) очищали перекристаллизацией из воды с последующей сушкой в эксикаторе над CaCl_2 .

1,4-Диоксан (ч.) перегоняли при атмосферном давлении. $T_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C}$ (по лит. данным [5] $T_{\text{кип}} = 100\text{--}102^\circ\text{C}$).

Поли-1,4-фениленсульфоксид (**ПФСО**) синтезировали окислением ПФС сульфурилхлоридом по методике [6]. Приведенная вязкость 0.15 дL/g (N-метилпирролидон (МП), 25°C).

Поли-1,4-фениленсульфидсульфоксид (**ПФССО**) получали по методике [7]. Приведенная вязкость 0.27 дL/g (МП, 25°C).

Синтез поли-1,4-фениленсульфимида (**ПФСИ**) проводили следующим образом. К суспензии 2.6 г (0,009 моля) тригидрата хлорамина Т в 20 мл диоксана добавляли 1.0 г (0,009 осново-моль) тонкоизмельченного ПФС и 5 мл уксусной кислоты. Смесь нагревали при 100°C и перемешивании в течение 4 ч. После охлаждения твердый осадок отфильтровывали, многократно промывали горячей водой и этанолом. Затем продукт сушатали в приборе Фишера при 110°C в течение 48 ч. Выход ПФСИ 2.4 г (94% от теоретического).

Поли-1,4-фениленсульфоксиimid (**ПФСОИ**) синтезировали следующим образом. 2.0 г (0,007 моля) тригидрата хлорамина Т, 0,1 г (0,001 моля) порошкообразной меди и 15 мл диоксана перемешивали при комнатной температуре в течение 0.5 ч.

Затем в реакционную смесь вводили 0.43 г (0,003 осново-моль) ПФСО. Смесь нагревали при 100°C в течение 6 ч. После охлаждения твердый осадок отфильтровывали, многократно промывали горячей водой, этанолом и ацетоном. Продукт сушатали в приборе Фишера при 110°C 48 ч. Выход ПФСОИ 0.97 г (95% от теоретического).

Взаимодействие ПФССО с хлорамином Т осуществляли аналогично синтезу ПФСИ.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20 в таблетках с KBr.

Дифрактограммы образцов снимали на приборе ДРОН-1, используя CuK_α – излучение.

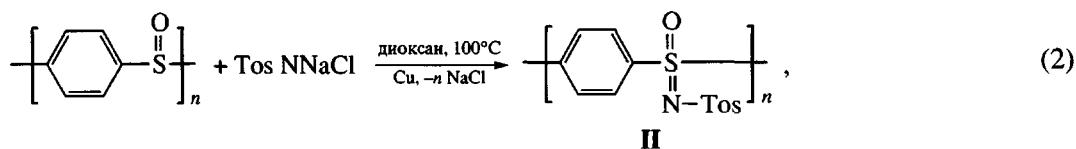
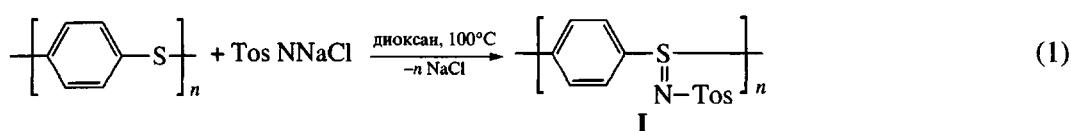
Термомеханические кривые скатия записывали на приборе с постоянно приложенной нагрузкой ~0.1 МПа при скорости нагревания 70–80 град/ч.

Динамический ТГА и ДТА на воздухе проводили с использованием дериватографа фирмы МОМ (Венгрия) со скоростью нагревания 5 и 3 град/мин.

Вязкость растворов полимеров определяли на вискозиметре Уббелоде при 25°C в МП ~0.1 г полимера на 10 мл растворителя).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В органической химии сульфимиды и сульфоксиимиды получают окислительным имидированием сульфидов и сульфоксидов соответственно [1]. В этой связи нам показалось целесообразным использовать для синтеза макромолекулярных ароматических сульфимидов и сульфоксиимидов ПФС и ПФСО. Окислительное имидирование ПФС и ПФСО хлорамином Т проводили по схемам:



где $\text{Tos} = \text{CH}_3\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---SO}_2\text{---}$.

Реакции (1) и (2) протекали гетерогенно. Выбор в качестве растворителя диоксана был обусловлен набуханием в нем исходных полимерных

образцов, что благоприятствует наибольшей глубине превращения. Несмотря на кажущуюся подобность реакций (1) и (2), ход их протекания раз-

личен. Если реакция (1) идет без катализатора, то окислительное имидирование сульфоксидной группы происходит только при добавлении в реакционную среду порошкообразной меди. Очевидно, медь активирует атомы серы в полярных сульфоксидных группах (необходимо отметить, что механизм взаимодействия сульфидов и сульфоксидов с хлораминами до конца не установлен даже для низкомолекулярных соединений [8]).

Глубину превращений мы оценивали по содержанию серы и азота в исходных и полученных полимерах и по ИК-спектрам. Ниже приведены данные элементного анализа (найдено/вычислено).

Полимер	I	II
Элементный анализ, %		
S	22.87/23.10	21.13/21.84
N	4.69/5.05	4.49/4.78

В ИК-спектре полимера I наблюдаются полосы поглощения 970 cm^{-1} (валентные колебания связи сера-азот), $720, 1160, 1360\text{ cm}^{-1}$ (колебания сульфоновых групп в Tos-остатке) при отсутствии полос $1080-1090\text{ cm}^{-1}$, соответствующих колебаниям связи фенил-серы в ПФС. В ИК-спектре полимера II присутствуют полосы 1050 cm^{-1} (сульфоксидные группы); $1145, 1235\text{ cm}^{-1}$ (сульфоксимидные группы); $720, 1170, 1360\text{ cm}^{-1}$ (колебания сульфоновых групп в Tos-остатке). Таким образом, судя по содержанию азота в продуктах I и II, глубина окислительного полиимидирования составляет 93–94%, что свидетельствует о количественном превращении.

По растворимости полимер I сопоставим со своим кислородным аналогом: и ПФСИ, и ПФСО растворимы в амидных растворителях, ДМСО, сульфолане. В то же время ПФСОИ II, в отличие от нерастворимого поли-*n*-фениленсульфона растворяется в ДМСО и амидных растворителях.

В процессе имидирования не происходит существенного изменения значений приведенной вязкости модифицированных полимеров по сравнению с исходными. Приведенная вязкость полимеров I и II составляет 0.15 дL/g, что указывает на отсутствие деструктивных процессов при имидировании.

По данным рентгеноструктурного анализа азоаналоги ПФСО и поли-*n*-фениленсульфона кристалличны: кристаллические рефлексы максимальной интенсивности расположены при $2\theta = 23.40^\circ$ (полимер I) и $2\theta = 23.20^\circ$ (полимер II) (рис. 1), в то время как для исходных кристаллических ПФС и

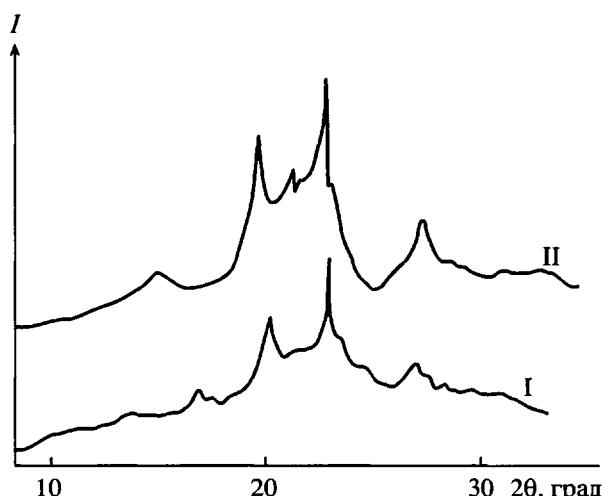


Рис. 1. Дифрактограммы поли-1,4-фениленсульфимида (I) и поли-1,4-фениленсульфоксида (II).

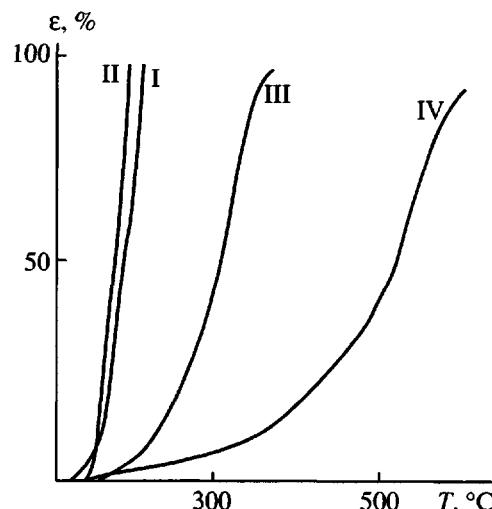


Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров (I), (II), поли-1,4-фениленсульфоксида (III) и поли-1,4-фениленсульфона (IV).

ПФСО рефлексы находятся при $2\theta = 21.0^\circ$ и 20.60° соответственно.

Согласно термомеханическим испытаниям (рис. 2), ПФСИ и ПФСОИ заметно уступают по теплостойкости своим кислородным аналогам. Если полимеры I и II начинают деформироваться под нагрузкой при $165-175^{\circ}\text{C}$, то деформации ПФСО и поли-*n*-фениленсульфона развиваются при более высоких температурах (рис. 2). Температуры плавления кристаллических ПФСИ и ПФСОИ, определенные по положению эндотермических пиков на кривых ДТА (рис. 3), равны 190 (I) и 198°C (II).

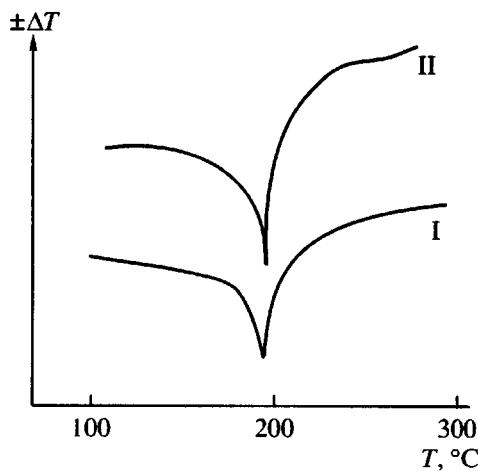


Рис. 3. Кривые ДТА полимеров I и II.

Полимеры I и II устойчивы на воздухе до 290–300°C (рис. 4). ПФСО и поли-*n*-фениленсульфон в данных условиях испытаний не теряют в массе при нагревании до 400°C.

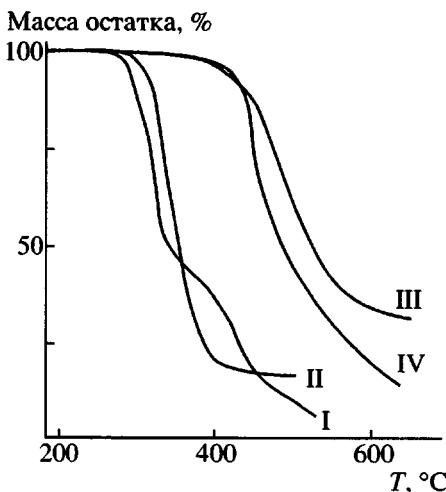
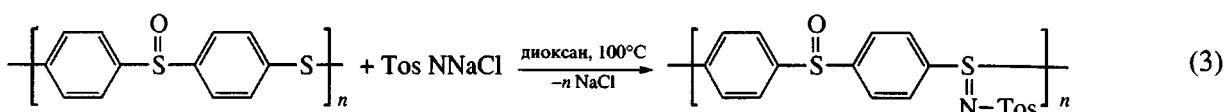


Рис. 4. Кривые ТГА при нагревании на воздухе полимеров I-IV.

Отметим, что окислительное имидирование аморфного ПФССО в условиях синтеза ПФСИ, также приводит к образованию кристаллического полимера



Несмотря на наличие двух реакционных центров в ПФССО, имидированию подвергается только сульфидный “мостик”, а сульфоксидная сера не затрагивается. Очевидно, это связано с более низкой реакционной способностью электроноакцепторных сульфоксидных групп в реакциях с хлорамином по сравнению с сульфидными. По данным ИК-спектроскопии продукт реакции (3) содержит сульфоксидные и сульфимидные группы (полосы поглощения 970, 1050 cm^{-1}) при отсутствии сульфосимида групп (1145, 1235 cm^{-1}), что свидетельствует о протекании избирательного имидирования по сульфидной связи.

Таким образом, разработан новый подход к синтезу малоизученных азоаналогов полиариленсульфоксидов и полиариленсульфонов, заключающийся в полимераналогичных превращениях доступных серосодержащих полимеров. Окислительным имидированием ПФС и ПФСО синтезированы не описанные ранее ПФСИ и ПФСОИ.

Авторы признательны М.И. Бузину и М.М. Гениной за помощь в исследовании полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Беленьского Л.И. М.: Химия, 1998.
2. Сергеев В.А., Неделькин В.И., Арнаутов С.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 899.
3. Takata T., Nakamura K., Endo T. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2696.
4. Stacy C.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 3. P. 3539.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. Розенберга Е.А., Коппель С.И. М.: Мир, 1976.
6. Савин Е.Д., Неделькин В.И., Зверев Д.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т.39. № 8. С. 1412.
7. Зачернюк Б.А., Савин Е.Д., Моторнов М.И., Неделькин В.И. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 6. С. 1070.
8. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д., Оллиса У.Д. М.: Химия, 1983. Т. 5.

Azoanalogs of Poly(arylene sulfoxides) and Poly(arylene sulfones)**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—Oxidative imidation of poly(1,4-phenylene sulfide) and poly(1,4-phenylene sulfoxide) allows the preparation of new poly(1,4-phenylene sulfimide) and poly(1,4-phenylene sulfoxiamide), the azoanalogs of poly(1,4-phenylene sulfoxide) and poly(1,4-phenylene sulfone). The reactions of oxidative imidation through sulfide and sulfoxide groups are shown to proceed under different conditions.