

УДК 547.5/.6:546.22-126

Органические полимеры на основе элементной серы и ее простейших соединений

В. И. Неделькин, Б. А. Зачернюк, О. Б. Андрианова

ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ НЕДЕЛЬКИН — профессор, доктор химических наук, руководитель группы серосодержащих полимеров Института элементоорганических соединений (ИНЭОС) им. А.Н. Несмеянова РАН. Область научных интересов: химия серосодержащих мономеров и полимеров.

БОРИС АЛЕКСАНДРОВИЧ ЗАЧЕРНЮК — кандидат химических наук, научный сотрудник ИНЭОС РАН. Область научных интересов: химия серосодержащих мономеров и полимеров, химические превращения полимеров.

ОЛЬГА БОРИСОВНА АНДРИАНОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНЭОС РАН. Область научных интересов: химия серосодержащих олигомеров и полимеров.

119991 Москва, ул. Вавилова, 28, ИНЭОС РАН, E-mail zachern@rambler.ru

Последние десятилетия ознаменовались интенсивными исследованиями химии серы — одного из наиболее доступных элементов периодической системы [1]. Способность элементной серы взаимодействовать с различными органическими и неорганическими соединениями с образованием практически ценных продуктов и доступность сырьевой базы (сера и сернистые соединения являются сопутствующими соединениями при добыче и переработке нефти) послужили основой для развития химии и химической технологии серосодержащих полимеров [2]. В настоящем обзоре обобщаются наиболее важные, на наш взгляд, сведения об использовании серы и ее простейших соединений (сульфидов, оксидов, галогенидов и оксогалогенидов) в синтезе ароматических серосодержащих полимеров. Не затрагиваются аспекты применения серы как агента для вулканизации каучуков, а также полимерной серы и алифатических серосодержащих полимеров (тиоколов) — эти вопросы достаточно подробно рассмотрены в ряде монографий и статей [3–8].

Синтез ароматических полимеров на основе элементной серы

Один из путей вовлечения элементной серы в процессы полимерообразования — ее прямая поликонденсация с ароматическими углеводородами.

Поликонденсация серы с незамещенными одно- и многоядерными ароматическими углеводородами

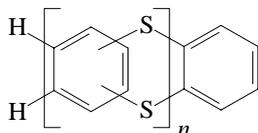
Поликонденсация серы с незамещенными ароматическими углеводородами представляет собой один из наиболее доступных методов синтеза полиариленов с сульфидными связями, так как не требует предварительного введения функциональных групп в структуру углеводорода и их последующего замещения при взаимодействии с серосодержащим реагентом. Еще в 1888 г. Фриделем и Крафтсом [9] при нагревании бензола с серой при 80 °С в присутствии хлорида алюминия были выделены низкомолекулярные соединения: сероводород, тиофенол, дифенилсульфид, дифе-

нидисульфид и тиантрен. Позднее Генврессе [10], оптимизируя условия этой реакции, получил с большим выходом тиантрен и наряду с этим обнаружил неизвестное вещество с температурой плавления 295 °С, которое не было охарактеризовано. В последующих работах [11, 12] по изучению данной реакции были выделены те же индивидуальные соединения и установлено, что соотношение образующихся продуктов зависит от содержания $AlCl_3$ в реакционной смеси.

Позднее был запатентован способ получения полимерных продуктов реакцией серы с бензолом, нафталином и антраценом с температурой размягчения около 100 °С [13]. Реакцию проводили под давлением при повышенной температуре (220–300 °С). К сожалению, строение полученных продуктов авторы не исследовали.

С целью получения полимерных продуктов непосредственно из бензола и серы Сергеев с сотр. [14, 15] проводили поликонденсацию бензола с серой в присутствии $AlCl_3$ в две стадии. На первой стадии использовали условия, описанные ранее в работе [9]: 80 °С, соотношение бензол : сера : $AlCl_3$ = 3 : 1 : (0,1–1). Затем, после отгонки непрореагировавшего бензола, образующуюся смесь первоначальных продуктов сульфидирования бензола (дифенилсульфид, дифенилдисульфид, тиантрен и тиофенол) вводили в реакцию поликонденсации путем ее нагревания при 180–250 °С без дополнительного введения $AlCl_3$. Полученные с выходом 95% полимеры представляют собой высокоплавкие кристаллические порошки светлосерого цвета, частично растворимые в органических растворителях. При увеличении продолжительности первой стадии с 2 до 12 ч, а второй с 2 до 6 ч содержание растворимой в бензоле фракции уменьшается, а температура размягчения возрастает от 340 °С до температуры термодеструкции > 600 °С. С помощью масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии исследовано строение фракции, растворимой в CH_2Cl_2 . Установлено, что при синтезе полифениленсульфидов с помощью реакции электрофильного замещения преобладают процессы внутримолекулярной

циклизации фениленсульфидных звеньев с преимущественным образованием в цепи полимера структур тиантренового типа [16]:



Позднее Клири [17] провел поликонденсацию бензола с серой в присутствии AlCl_3 в инертном растворителе, 1,2,4-трихлорбензоле, при 194°C . С выходом 41–74% был получен поли(тиантрен)сульфид с температурой размягчения от 300 до $> 400^\circ\text{C}$ и молекулярной массой 2900–4300. Автором установлено, что выход полимера возрастает с увеличением количества серы в исходной смеси; при обработке полимера дополнительным количеством серы и AlCl_3 вязкость полимера возрастает в 2 раза.

Высокотемпературную поликонденсацию с серой проводили также с конденсированными ароматическими углеводородами. Так, взаимодействие антрацена с серой при 300°C в аргоне приводит к образованию парамагнитных полимеров с полупроводниковыми свойствами, которые могут быть использованы также в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции полиэфиров [18, 19].

Левис с сотр. [20] исследовали поликонденсацию серы с другими конденсированными многоядерными углеводородами — хризенном и пиреном. Поликонденсация протекает при 350°C и приводит к образованию только олигомерных продуктов с молекулярной массой до 1200 и различным содержанием серы. Полученные олигомеры представляют собой смесь от ди- до гексамеров, сера входит в состав олигомеров в виде моносульфидов, образуя одну или две мостиковые связи между ароматическими кольцами. При термической обработке олигомеров (800°C) сульфидные связи разрываются и наблюдается выделение H_2S и CS_2 .

Поликонденсация серы с замещенными ароматическими углеводородами

Введение заместителей в ароматическое кольцо несколько повышает его активность по отношению к сере, хотя поликонденсация замещенных ароматических углеводородов с серой в большинстве случаев проходит также в присутствии катализаторов.

В 1948 г. Маккалум [21] высокотемпературной поликонденсацией (275 – 380°C) 1,4-дихлорбензола с серой в массе под давлением в присутствии карбоната натрия получил поли-1,4-фениленсульфид и полагал, что реакция идет в две стадии. Было показано [22], что на первой стадии происходит образование сульфида металла, который далее вступает в катализируемую серой поликонденсацию с ароматическим дихлоридом.

Ленц и Гаррингтон [23, 24] предложили радикальный механизм поликонденсации. По их мнению, на первой стадии происходит взаимодействие галогенароматического соединения с бирадикалом серы, образующимся в процессе нагревания. Затем сульфидная цепочка гетеролитически распадается под действием карбонат-иона с образованием тиофеноксидного аниона, который при взаимодействии с арилендигалогенидами в соответствии с реакцией нуклеофильного

замещения образует первичные олигомерные и вторичные полифениленсульфиды как разветвленного, так и сшитого строения. Полученные с выходом до 88% полиариленсульфиды представляют собой слабоокрашенные порошки, нерастворимые в обычных органических растворителях и размягчающиеся при 250 – 300°C .

С целью изучения прямого взаимодействия элементной серы с хлорированными ароматическими углеводородами (моно- и дихлорбензолами) в отсутствие карбоната натрия Шмидт [25] несколько изменил условия конденсации. При нагревании компонентов до 225°C в автоклаве под давлением было обнаружено выделение HCl . По мнению автора, реакция протекает по радикальному механизму. При этом были выделены линейные поли-*n*-фениленсульфиды с температурой размягчения 100°C , а также хлорированные полифениленсульфиды, которые при дальнейшем нагревании с серой образуют разветвленные и сшитые структуры.

Боскато с сотр. [26] поликонденсацией смеси элементной серы, металлического натрия или лития с 1,4-дихлорбензолом в тетрагидрофуране получили полиариленсульфиды с молекулярной массой 12000. Поликонденсация проходит в мягких условиях при комнатной температуре. По-видимому, рост полимерных цепей происходит не за счет образования промежуточного сульфида, а в результате взаимодействия серы с биметаллическим производным бензола.

Ароматические полисульфиды получены также поликонденсацией *n*-дихлорбензола в присутствии смеси серы и гидроксидов щелочных или щелочноземельных металлов [27, 28], серы и формиата натрия [29], а также серы, формиата натрия и NaOH [30]. Поликонденсацию проводят в растворе *N*-метил-2-пирролидона при 100 – 130°C . При этом с выходом до 82% получают теплостойкие полимеры, пригодные для изготовления покрытий, пленок, волокон. Однако роль серы в данных реакциях, по-видимому, связана с промежуточным образованием сульфида натрия за счет взаимодействия ее со щелочным агентом.

Хортлинг и Линдберг [31, 32] в качестве мономеров для высокотемпературной поликонденсации серы с ароматическими углеводородами по Маккалуму использовали монохлорзамещенные ароматические соединения с различными заместителями в *пара*-положениях: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$. Молярное соотношение исходного мономера серы и карбоната натрия составляло 1 : 1,73 : 1,73; поликонденсацию проводили в расплаве (запаянные ампулы, атмосфера азота). После прогрева смеси реагентов при 160 – 340°C в течение 18 ч были получены с высоким выходом ($> 80\%$) полифениленсульфиды, строение которых было установлено элементарным анализом, методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полученные таким образом полифениленсульфиды представляют собой растворимые в диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА) порошки, размягчающиеся в диапазоне температур 90 – 263°C , с температурой разложения 270 – 320°C [33, 34].

Полифениленсульфиды на основе 4-хлорзамещенных фенола и анилина содержат гидроксильную и аминогруппы, соответственно, в то время как карбоксильные и метильные группы 4-хлорзамещенных бен-

зойной кислоты и толуола претерпевают в процессе поликонденсации различные превращения. Скорость реакции зависит от полярных эффектов заместителей. Реакционная способность замещенных ароматических мономеров в зависимости от заместителя изменяется в следующем порядке: $\text{OH} > \text{NH}_2 > \text{CH}_3 \sim \text{H} \sim \text{Cl} > \text{COOH}$ [31].

В работе [31] показано, что поликонденсация серы с некоторыми хлорзамещенными ароматическими углеводородами может протекать и в отсутствие карбоната натрия. Так, сера вступает в поликонденсацию с 4-хлорфенолом и 2,4-дихлорфенолом в отсутствие катализатора при 200–280 °С при полном или частичном замещении хлора с образованием олигомеров с молекулярной массой до 2000 [35]. Большую реакционную способность проявляет 4-хлорфенол. 2-Хлорфенол в данных условиях не активен [35].

По данным Линдберга и Хортлинга [36, 37] в поликонденсацию с серой могут вступать низкомолекулярные продукты деструкции лигнина — гваякол, 4-хлоргваякол, 4,5-дихлоргваякол при 200–290 °С. При этом образуются частично растворимые в ДМСО термостойкие полимеры. Полимеры с более высокой молекулярной массой получают из дихлоргваяколов. Установлено, что наличие хлора в полимере способствует повышению его термостойкости.

Незамещенный фенол способен к поликонденсации с серой в основной среде [38]. При взаимодействии фенола с серой в присутствии NaOH при температуре 120 °С Веглер [39] получил твердую смолу. Более подробно поликонденсация фенола с серой была изучена Нейле с сотр. [40]. Авторы считали, что в щелочной среде образуется трифункциональный феноксид-ион, который вступает в конденсацию с серой при 140–180 °С с образованием ди- и тритиобисфенолов. В дальнейшем в присутствии фенола и щелочи происходит перегруппировка тиобисфенолов в димерные оксифениленсульфиды. При соотношении фенол : сера от 1 : 1 до 1 : 1,5 основными продуктами являются низкоплавкие аморфные олиго(окси)фениленсульфиды с невысокой молекулярной массой (схема 1). Выход фенолсульфидных олигомеров и их температура размягчения возрастают при увеличении количества серы в исходной смеси.

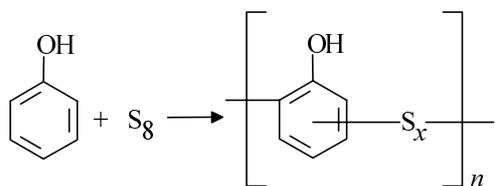


Схема 1

Позднее Неделькин с сотр. [41], исследуя молекулярно-массовое распределение, природу сульфидных связей, характер замещения в ароматических фрагментах и другие характеристики олигомерных продуктов поликонденсации фенола с серой, установили, что по строению и основным свойствам фенолсульфидные олигомеры являются ближайшими аналогами фенолформальдегидных олигомеров новолачного типа. Таким образом доступность сырьевой базы, простота синтеза в сочетании с растворимостью и низкими

температурами размягчения позволяют использовать олиго(окси)фениленсульфиды в качестве основы для конструкционных пластиков [42], а также эффективных стабилизаторов смазочных масел, каучуков и резин [43–46], ионитов [47] и сшивающих агентов [48].

Поликонденсацией 8-гидроксихинолина с серой в этилацетате получен оригинальный модификатор для резин, снижающий тепловыделение [49].

В поликонденсацию с серой вступают и некоторые другие кислородсодержащие ароматические соединения. Так, взаимодействием избытка серы с хинонами (1,5-дигидроантрохинон, хлоранил, антрахинон, 1,4-нафтохинон) при 280–400 °С получены неплавкие и нерастворимые полимеры с повышенной электропроводностью [50]. Цепи таких полимеров имеют кроме моносульфидных также тиантроновые группировки и могут быть связаны боковыми полисульфидными мостиками. Возможность образования полисульфидных связей в присутствии избытка серы возрастает.

Электропроводящий аморфный полимер получен также при постепенном добавлении дифенилсульфона к смеси элементной серы и Na₂S в растворе триэтилглицоля при 130 °С в течение 3 ч [51].

При взаимодействии серы с *m*-ксилолом в присутствии AlCl₃ при 80–90 °С Юкельсон с сотр. [52] получили полимерный продукт с молекулярной массой ~1000 и температурой размягчения 40 °С в результате полисульфидирования в 4,6-положения ароматического ядра (схема 2).

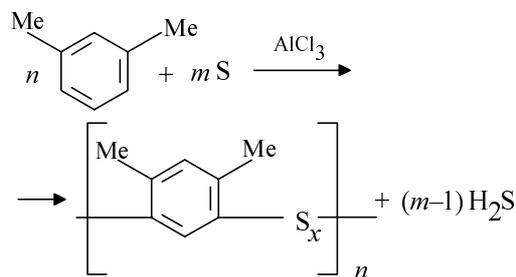


Схема 2

Образование полимеров с регулярной структурой авторы объясняют влиянием заместителей в бензольном кольце. Сера в состав полимера входит преимущественно в виде дисульфидных связей [53]. Следует отметить, что в данных условиях только *m*-ксилол взаимодействует с серой с образованием полимерных продуктов. Полимеры на основе серы и *n*-ксилола образуются в иных условиях (при температуре 300–350 °С и давлении до 2000 атм.) [54]. Интересно, что при этом сера выступает в качестве дегидрирующего агента и в состав полимера не входит (схема 3).

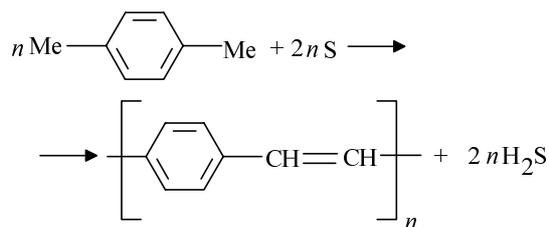


Схема 3

В поликонденсацию с серой вступают также ароматические амины, например, хлорзамещенные, условия поликонденсации которых описаны в работах [31, 32], а также дифениламин [31]. Кроме того, при взаимодействии серы с *n*-фенилендиамином при температуре 200 °С в растворе *N*-метил-2-пирролидона (МП) получены полимерные продукты, содержащие наряду с первичными аминогруппами тиазиновые группировки [55]. При проведении синтеза в тетралине реакция протекает по иному механизму: атомы серы атакуют NH₂-группы с образованием HN—S-связей.

Полимерные продукты получены также при взаимодействии серы с метилзамещенными аминами. Так, при нагревании серы и 4-толуидина (180—220 °С) образуется дегидротолуидин, при дальнейшем воздействии серы получен полимер с бензотиазольными циклами [39]. Описанные реакции широко используются в промышленности для синтеза некоторых сернистых красителей [56].

Конденсацией в расплаве *o*-, *m*- и *n*-толуидинов и их смесей, а также 4-аминофтальмида и серы в различных соотношениях при 140—210 °С также получены полимеры политиазольного типа, устойчивые к действию кислорода при повышенных температурах и используемые для изготовления прочных стеклопластиков [57].

Интересные продукты получили Праманик и сотр. [58] высокотемпературной поликонденсацией (360 °С) дифениламина с восьмикратным мольным количеством серы по отношению к дифениламину. После отделения низкомолекулярной фракции и элементной серы с выходом до 73% выделен аморфный, неплавкий и нерастворимый полифенотиазин, обладающий полупроводниковыми свойствами (проводимость при комнатной температуре 10⁻⁸ См·см⁻¹). С помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии установлено, что фенотиазиновые циклы в полимере соединены дисульфидными мостиками, в общем процесс можно представить следующим образом (схема 4):

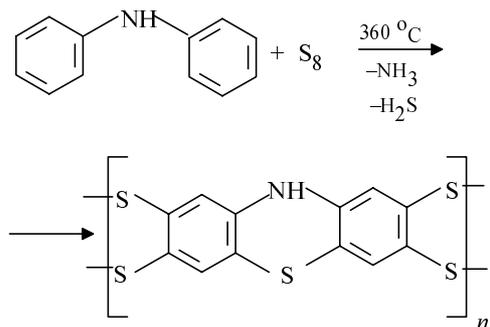


Схема 4

К сожалению в статье не исследовано влияние температуры на ход реакции, хотя следует ожидать, что поликонденсация может протекать и в более мягких условиях. Основанием для этого предположения служит легкость поликонденсации с серой другого ароматического амина — анилина [59]. Процесс проводят при атмосферном давлении в две стадии: первоначально при кипении анилина до его исчерпания, а затем при температуре выше 200 °С. Реакция протекает в отсутствие катализаторов и растворителей, а получаемые при этом доступные полиариленсульфиды

(*M* = 2000—9000) содержат 9—11% первичных аминогрупп. Эти полимеры размягчаются при 60—90 °С и весьма перспективны в качестве отвердителей эпоксидных олигомеров, ненасыщенных олигоимидов и т.п.

Полимеры с полупроводниковыми свойствами получены высокотемпературной поликонденсацией элементной серы с акридином (400 °С), а также серы с полиакрилонитрилом [60]. В последнем случае образуется полимер, сшитый дисульфидными мостиками.

Синтез серосодержащих полиариленов поликонденсацией ароматических углеводов с галогенидами серы

В отличие от элементной серы, ее галогениды более реакционноспособны в реакциях полимерообразования. Их поликонденсация с ароматическими углеводородами может протекать при комнатной температуре [22].

Образование полиариленсульфидов происходит в результате окислительной поликонденсации ароматических соединений с монохлоридом серы при комнатной температуре [61—63] (схема 5):

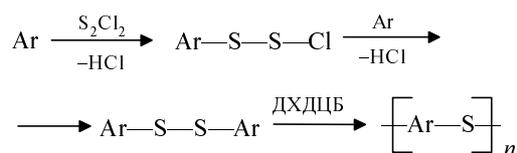


Схема 5

Монохлорид серы S₂Cl₂ электрофильно атакует молекулу ароматического соединения с образованием арилтиосульфенилхлорида, который, соединяясь с другой молекулой ароматического соединения, превращается в диарилдисульфид. Вследствие электрофильного характера замещения в реакцию могут вступать ароматические соединения, активированные электронодонорными заместителями, такие как дифенилсульфид и дифенилоксид [61], *n*-ксилол и дурол [62], фенилтриметилсилан [63]. При окислении диарилдисульфидов 2,2-дихлор-5,6-дицианобензохиноном (ДХДЦБ) образуются соответствующие полиариленсульфиды с количественными выходами. Следует отметить, что использование ДХДЦБ обеспечивает селективное образование полиариленсульфидов, не содержащих ди- и полисульфидных связей, как это наблюдается в классической реакции ароматических соединений с S₂Cl₂ по Фриделю—Крафтсу [61].

Поликонденсацией дифенилдисульфида с дихлоридом серы SCl₂ в присутствии порошкообразного железа при комнатной температуре были получены олигофениленсульфиды с моно- и дисульфидными связями [64] (схема 6). По мнению авторов [64] образование разновязных полимеров связано с тем, что, в отличие от S₂Cl₂, дихлорид серы реагирует с дифенилсульфидом, давая сульфенилхлорид, который не только электрофильно взаимодействует со следующей молекулой дифенилдисульфида (основная реакция), но и претерпевает разрыв связи S—Cl, в результате чего происходит соединение тиофеноксирадикалов, образование дисульфидной связи и выделение свободного хлора.

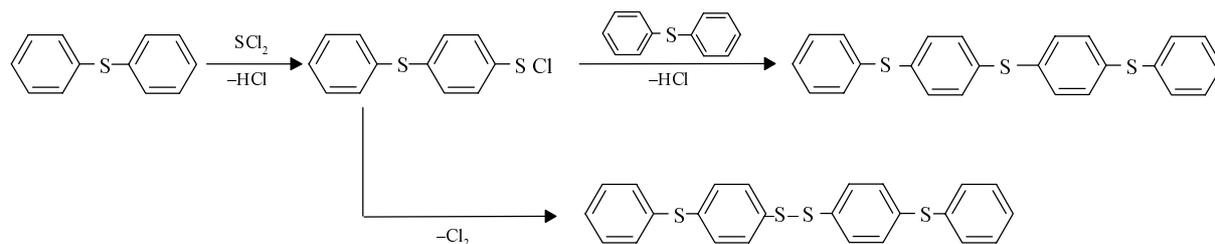


Схема 6

Взаимодействием дифенилоксида (дифенилового эфира) с хлоридами серы в присутствии порошкообразного железа или его солей при 20 °С получены полифениленоксидсульфиды [65]. Интересно, что полимер из монохлорида серы (аморфен) содержит только 15% дисульфидных связей и, в отличие от аналога, полученного из дихлорида серы, обладает волокнообразующими свойствами, хотя приведенная вязкость обоих полимеров невелика и составляет ~0,1 дл/г.

В качестве мономеров для поликонденсации с хлоридом серы использовали бензол, нафталин, антрацен и фенантрен [66], нафталиннатрий [67], трихлорбензол [68], диамино- и диоксидифенилсульфоны [69], одноядерные бисфенолы [70, 71], ферроцен и его производные [72]. Катализаторами реакции кроме Fe и FeCl₃ [69, 71] служили и другие кислоты Льюиса, такие как хлориды алюминия, висмута и олова [66]. Ферроцен и замещенные ароматические углеводороды образуют полимерные продукты с хлоридами серы и в отсутствие катализаторов.

Использование катализатора при взаимодействии одноядерных бисфенолов (двухатомных фенолов) с S₂Cl₂ повышает молекулярную массу полимера: наибольшая молекулярная масса (~2000) достигается при 30%-ном избытке хлорида серы по отношению к бисфенолу [70]. При этом у бисфенолов сульфидируется ароматическое кольцо, а у аминозамещенных или аминоксизамещенных дифенилсульфонов — аминогруппа [69]. Механизм реакции по ароматическому ядру включает промежуточную стадию образования сульфенилхлорида и его дальнейшую поликонденсацию [70]. В связи с этим поликонденсацию ароматических моносульфенилхлоридов или ароматических углеводородов с дисульфенилхлоридами [22] проводят в условиях, близких к тем, которые используются с катализаторами Фриделя—Крафтса. Вязкостные и термические характеристики полученных полимеров аналогичны полифениленоксидсульфиду, образуемому из дифенилоксида и дихлорида серы [65].

При взаимодействии метилзамещенных ароматических соединений (*n*-ксилол, дуrol, бис(2,5-диметилфенил)метан) с дихлоридом серы в присутствии железа получены метилзамещенные полиариленсульфиды [73]. Интересно, что при поликонденсации *n*-ксилола с элементарной серой полимерные сульфиды не образуются из-за дегидрирующего действия серы [54].

Синтез серосодержащих полиариленов на основе сульфида натрия

Реакция поликонденсации арилдигалогенидов с сульфидом натрия интенсивно исследуется в связи с ее промышленным использованием для синтеза полиариленсульфидов [5] (схема 7).

Наиболее известный представитель этого класса полимеров — поли-*n*-фениленсульфид (ПФС) — конструкционный термопласт специального назначения, который выпускается в промышленности по этой схеме из *n*-дихлорбензола и сульфида натрия в США и некоторых странах Европы и Азии.

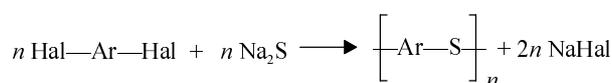


Схема 7

Возможные механизмы этой реакции и условия ее протекания неоднократно рассматривались [1, 2, 5]. Однако в последнее десятилетие появились новые данные по оптимизации этого способа получения ПФС [5, 74—78], которые безусловно представляют интерес с технологической точки зрения. Для исследования самой реакции арилдигалогенидов с сульфидом натрия больший интерес представляет расширение круга используемых мономеров. Так, при сополиконденсации *n*-замещенных дихлорбензола и дибромбифенила с сульфидом натрия были получены полиариленсульфиды с молекулярной массой до 24000 [79]. Чередование в цепи фениленсульфидных и бифениленсульфидных группировок приводит к увеличению значения температуры стеклования $T_{\text{ст}}$ полимера на 30 °С и понижению величины $T_{\text{пл}}$ полимера на 10 °С.

Использование дигалогенариленов, активированных сульфоновыми и карбонильными группами, в реакции с сульфидом натрия приводит к высокомолекулярным полифениленсульфидсульфону и полифениленсульфидкетону [80] (схема 8).

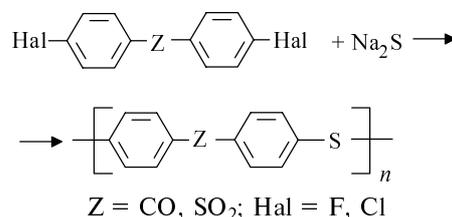


Схема 8

Введение в цепь полимера SO₂-групп способствует улучшению его растворимости и повышению адгезионных свойств [81]. Напротив, образованию растворимого только в концентрированной серной кислоте, кристаллического, термостойкого полифениленсульфидкетона, способствует проведение реакции в среде нового амидного растворителя *N*-бензилкапролактама, имеющего более высокую температуру кипения по сравнению с *N*-метилпирролидоном [80]. Полимер устойчив на воздухе до 400 °С и имеет температуру плавления 343 °С.

Поликонденсацией 4,4'-дихлордифенилсульфоксида с сульфидом натрия синтезирован аморфный поли-1,4-фениленсульфидсульфоксид с $\eta_{\text{пр}}$ до 0,27 дл/г [82]. Предполагается, что благодаря лабильным сульфоксидным связям этот полимер может подвергаться дальнейшим термическим и химическим превращениям.

На основе 2,5-дихлоранилина и сульфида натрия синтезированы аминоксодержащие полифениленсульфиды, образующие при обработке дикарбоновыми кислотами трехмерные полимеры [83].

Реакцию арилендигалогенидов с Na_2S применяли для синтеза реакционноспособных олигомеров. Например, для получения телехелевых олигомеров с концевыми карбоксильными группами в реакционную среду с арилендигалогенидами добавляли *n*-хлорбензойную кислоту [84], полученные олигофениленсульфиды могут применяться в качестве составляющей полуароматических термотропных жидкокристаллических блок-сополимеров [85]. Олигофениленсульфиды с концевыми нитрильными группами были синтезированы поликонденсацией *n*-дихлорбензола с сульфидом натрия в присутствии цианида меди(I) [86]. Показано [86], что отверждение нитрилсодержащих полиарилсульфидов при 300 °С происходит быстрее, чем у незамещенного полифенилсульфида. Широкие возможности для дальнейшей модификации открывают телехелевые олигофениленсульфиддитиолы, полученные из смеси изомерных дигалогенбензолов с сульфидом натрия в присутствии гидросульфида натрия [87]. Тиольные группы этих олигомеров легко реагируют с солями двухвалентных металлов с образованием олигофениленсульфидов со связью металл—сера в основной цепи, обладающих высокой термостойкостью и термопластичных при 100—150 °С. Полиарилсульфиды с аминогруппами в бензольном ядре получены поликонденсацией арилдигалогенидов с Na_2S в присутствии ди- и тетранитробензолов [88]. Аналогичные по строению полимеры синтезированы поликонденсацией динитрохлорбензола с тетрасульфидом натрия [89]. Максимальный выход полимера (90%) достигается при двукратном избытке тетрасульфида натрия. Вероятно, часть сульфида натрия расходуется на восстановление нитрогрупп в процессе реакции.

Полихинонсульфиды с молекулярной массой 3000 синтезированы поликонденсацией тетрахлор-1,4-бензохинона с сульфидом натрия в толуоле при 0 °С [90].

Оксиды, галогениды и оксогалогениды серы в реакциях полимерообразования

Диоксид серы SO_2 находит применение в синтезе алифатических полисульфонов. Сополимеризация SO_2 с диеновыми углеводородами или мономерами винилового ряда как способ получения полисульфонов подробно рассмотрен в работе [91]. Радикальную полимеризацию диоксида серы с диеновыми или винильными мономерами проводят под давлением [92]. Данная реакция находит практическое применение для синтеза катионных водорастворимых полисульфонов на основе SO_2 и аммонийсодержащих 1,6-диенов [93, 94].

Сополимеризацией SO_2 с бензохиноном Нагиев с сотр. [95] получили полигидрохинонсульфон с молекулярной массой до 800 за счет присоединения SO_2 к хинону и миграции протона к кислороду (схема 9).

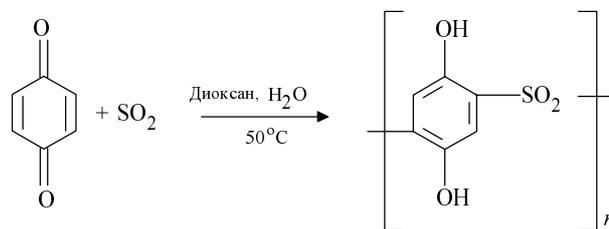
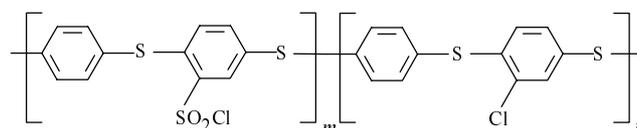


Схема 9

Ряд методов синтеза олигосульфонов основан на замещении галогена в дигалогенуглеводородах сульфоксодержащими мономерами. Так, Сога с сотр. [96] исследовали поликонденсацию 1,4-ксилилендихлорида с металлическим калием и диоксидом серы и установили, что в отсутствие катализатора реакция идет по Вюрцу с образованием полифениленэтилена, а при добавлении катализатора фазового переноса (18-краун-6) образуется полисульфон, в котором SO_2 -группы связаны с алифатическими и ароматическими остатками.

Оксогалогениды серы — тионилхлорид и сульфурилхлорид — в большей степени применяются как модифицирующие агенты для полимеров (сульфохлорирующее и хлорирующее действие), чем как просто мономеры. Так, Монтонери [97] при обработке полученной им полифениленсульфидсульфокислоты тионилхлоридом установил образование разноразветвленного полимера, содержащего сульфохлоридные звенья и атомы хлора в ароматических ядрах:



На основе тионилхлорида и *n*-фенилендиамина получены проводящие поли-(бис-*n*-фенилендиаминсульфоксиды) [98] (схема 10).

Приведенная вязкость таких полимеров равна 0,16 дл/г, а электрическая проводимость составляет $9,5 \cdot 10^{-6}$ См/см, что превышает значение электрической проводимости полимеров на основе бис-*N*-сульфинилбензидина, описанных в работе [99].

Сульфурилхлорид зарекомендовал себя как агент для селективного окисления сульфидных связей в полиарилсульфидах в сульфоксидные.

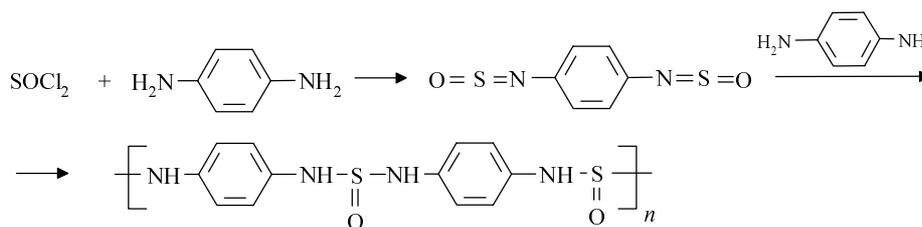


Схема 10

В работе [100] при взаимодействии сульфидных связей в полифениленсульфиде с сульфурилхлоридом наблюдали образование бездефектного поли-1,4-фениленсульфоксида (схема 11).

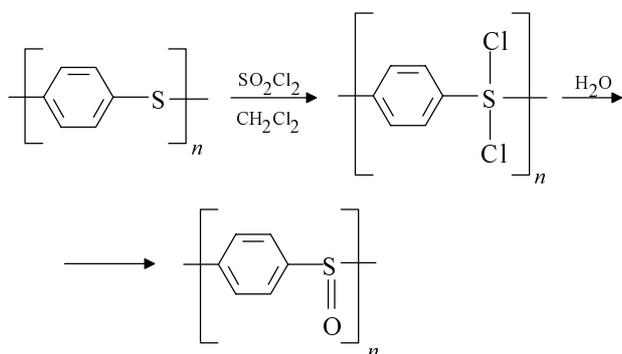


Схема 11

Реакцию проводили при комнатной температуре в инертном растворителе, содержащем небольшое количество влаги для гидролиза промежуточно образующегося сульфурана. Образование поли-1,4-фениленсульфоксида наблюдали также при взаимодействии с этой окислительной системой полифениленсульфидсульфоксида [82].

Таким образом, приведенный обзор публикаций свидетельствует, что сера и ее простейшие соединения широко используются в макромолекулярной химии для дизайна новых полимерных структур с широким спектром полезных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

- Неделькин В.И. Получение и свойства органических соединений серы. Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1998, 560 с.
- Сергеев В.А., Неделькин В.И. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. Под ред. В.В. Коршака. М.: Наука, 1988, 320 с.
- Савин Е.Д., Фролова Н.Г., Неделькин В.И. Химия в России, 2000, № 10, с. 18—19.
- Аверко-Антонович А.А., Кирпичников П.А., Смыслова Р.А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе. Л.: Химия, 1983, 128 с.
- Зачернюк Б.А., Савин Е.Д., Неделькин В.И. Высокомолекул. соед., С, 2002, т. 44, № 7, с. 2322.
- Radden P. Kunststoffe, 1999, v. 192, № 10, p. 146.
- Lapice A., Radden P. Ibid, 1998, v. 88, № 10, p. 1730.
- Halasa E. Polymery, 1999, v. XLIV, № 2, p. 79.
- Fridel M.C., Crafts J.M. Ann. Chim. Phys., 1888, v. 14, № 6, p. 433.
- Genyresse M.P. Bull. Soc. Chim. France, 1897, № 17, p. 599.
- Boeseken J. J. Chem. Soc. Abs., 1905, v. 88, № 1, p. 583.
- Doubherty G., Hammond P.D. J. Am. Chem. Soc., 1935, v. 57, № 1, p. 117.
- Заявка Нидерландов № 6507380, 1966.
- Сергеев В.А., Неделькин В.И., Гасанов Р.Г. Высокомолекул. соед., 1983, Б, т. 25, № 10, с. 789.
- Авт. свид. СССР № 1027175. Бюл. изобр., 1983, № 25.
- Сергеев В.А., Неделькин В.И., Сизой В.Ф. и др. Докл. АН СССР, 1984, т. 277, № 4, с. 913.
- Cleary G.M. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1984, № 2, p. 37.
- Басс С.И., Левантовская И.И., Дралюк Г.В. и др. Высокомолекул. соед., 1967, А, т. 9, № 3, с. 556.
- Авт. свид. СССР № 2304819. Бюл. изобр., 1980, № 23.
- Lewis J.C., Creink R.A. J. Polym. Sci. Chem. Ed., 1982, v. 20, № 40, p. 1119.
- MacCallum A.D. J. Org. Chem., 1948, v. 13, № 1, p. 154.
- Сергеев В.А., Шутиков В.К., Неделькин В.И. Успехи химии, 1978, т. 47, № 11, с. 2065.
- Lens R.W., Garrington W.K. J. Polymer. Sci., 1959, № 138., p. 333.
- Lens R.W., Handlovits C.E. J. Org. Sci., 1960, v. 43, № 141, p. 167.
- Schmidt M. Inorg. Makromol. Rev., 1970, v. 1, № 2, p. 101.
- Boskato J.F., Catala J.M., Clouet F., Brossas J. Polym. Bull., 1981, v. 4, № 7, p.357.
- Патент США № 3878176, 1975.
- Патент Японии № 56-167573, 1984.
- Патент Японии № 58-29822, 1984.
- Патент Японии № 58-125721, 1984.
- Hortling B., Lindberg I. Chem. scr., 1972, v. 2, № 4, p. 179.
- Hortling B. Prepr. Int. Symp. Makromol. Helsinki, 1972, v. 5, № 4—5, p. 37—42.
- Hortling B. Makromol. Chem., 1977, v. 178, № 7, p. 2185.
- Hortling B., Lindberg I. Ibid., 1978, v. 179, № 7, p. 1707.
- Hortling B., Borchers K., Lindberg I. Phosphorus and Sulfur, 1981, v. 11, № 1, p. 111.
- Hortling B., Lindberg I. J. Appl. Polim. Sci., 1979, № 35, p. 89.
- Hortling B., Lindberg I. Chem. Slosowana, 1983, v. 27, № 1—2, p. 3.
- Эллис К. Химия синтетических смол. Пер. с англ. под ред. С.В. Данилова. М.: Госхимиздат, 1949, т. 2, с. 1808.
- Wegler R., Kuhle E., Schafer W. Angew Chemie, 1958, Bd. 70, № 12, p. 351.
- Neale A., Bain P., Rawlings T. Tetrahedron, 1969, v. 25, № 18, p. 4583.
- Неделькин В.И., Аджибогун П., Дорошенко Ю.Е. и др. Высокомолекул. соед., 1996, Б, т. 38, № 4, с. 719.
- Авт. свид. СССР № 745911. Бюл. изобр., 1980, № 25.
- Авт. свид. СССР № 1058976. Бюл. изобр., 1983, № 45.
- Авт. свид. СССР № 1039936. Бюл. изобр., 1983, № 33.
- Патент США № 4219364, 1981.
- Патент Австралии № 495955, 1974.
- Авт. свид. СССР № 390120. Бюл. изобр., 1973, № 30.
- Неделькин В.И., Измайлов Б.А. Тез. докл. VI Межд. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Черногловка, 1997, т. 2, с.88.
- Патент Японии № 57-131379, 1985.
- Gal J., Vallot R., Liang T., Buvet R. C. r. Acad. sci., 1975, № 2, з. 53.
- Пат. 3324768 ФРГ, С.А., 1985, v. 102, № 18, 1599780.
- Юкельсон И.И., Глуховский В.С., Федотова Л.В. Высокомолекул. соед., 1968, Б., т. 10, № 2, с. 116.
- Глуховский В.С., Костин Э.С., Юкельсон И.И. Там же, 1970, Б, т. 12, № 2, с. 136.
- Патент Англии № 971774, 1966.
- Zuk A., Wejchan-Judek M., Zewandowicz G. Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 6, № 1/2, p. 345—346.
- Лантева Н.Г. Химия красителей. М.: Химия, 1970, 424 с.
- Пат. 3397187 США, РЖХимия, 1970, № 4, 4С 439П.
- Pramanik P., Mukerjee D. Indian J. Chem. Sect. A., 1983, v. 98, № 26, p. 44.

59. *Сергеев В.А., Неделькин В.И., Тимофеева Г.А.* Высокомогл. соедин.: крат. сообщ., 1985, т. 27, № 10, с. 740.
60. *Pratanik P., Mukerjee D., Choudhury T.* Indian J. Chem. Sect. A., 1984, v. 23, № 10, p. 839.
61. *Yamamoto K., Jikei M., Miyatake K. e. a.* Macromolecules, 1994, v. 27, № 15, p. 4312.
62. *Miyatake K., Jikei M., Katon J. e. a.* Polymers Adv. Technol., 1994, v. 5, p. 216.
63. *Shouji E., Yamamoto K., Katon J. e. a.* Ibid., 1993, v. 4, p. 12.
64. *Miyatake K., Jikei M., Yamamoto K. e. a.* Ibid., 1992 v. 3, p. 401.
65. *Fujisawa T., Kakutani M. J.* Polymer. Sci., Polymer Lett., 1970, v. 8, № 1, p. 19.
66. *Beninfeld Z., Damansky A.F.* Bull. Soc. Chim. France, 1961, № 4, p. 679.
67. *Zuk A., Weichan-Judek M.* Mater. Conf. Ogolnopol. Symp. Siarkowych., 1977 (Pub. 1978), p. 63–64, С.А, 1981, v. 94, № 18, 140215q.
68. Авт. свид. СССР № 176533. Бюл. изобр., 1965, № 22, с. 99.
69. *Нестерович В.Н., Петряев Е.П., Шадыро О.И.* Изв. АН БССР. Сер. хим., 1984, № 2, с. 88–91.
70. *Lewandowich G., Zuk A.* Polymery, 1986, v. 31, № 12, p. 456.
71. *Lewandowich G., Zuk A.* Ibid., № 9, p. 340.
72. *Лосев Ю.П., Водопьянова А.Е., Паушкин Я.М., Исаханян А.Л.* Изв. АН БССР. Сер. хим., 1975, № 6, с. 82.
73. *Montaudo G., Bruno G., Maravigno P. J.* Polymer. Sci., Polym. Chem. Ed., 1974, v. 12, № 12, p. 2881.
74. Патент США № 5898061, 1999.
75. Патент США № 5929203, 1999.
76. Патент США № 5905137, 1999.
77. Заявка Германии № 19614126, 1997.
78. *Зачернюк Б.А., Андрианова О.Б., Соловьева Е.Н. и др.* Сб. науч. тр. «Новое в науке и производстве текстильной и легкой промышленности», 2004, вып. 1, с. 39.
79. *Park L.S., Lee S.C., Nam J.I. J.* Polym. Sci. A. Polim. Chem., 1996, v. 34, № 11, p. 2117.
80. *Неделькин В.И., Овсянникова С.И., Квачев Ю.П. и др.* Высокомогл. соедин. А, 1994, т. 36, № 5, с. 725.
81. *Корнеева Н.В., Горбаткина Ю.А., Неделькин В.И. и др.* Там же, А, 1993, т. 35, № 1, с. 58.
82. *Зачернюк Б.А., Савин Е.Д., Моторнов М.И., Неделькин В.И.* Там же, Б, 2001, т. 43, № 6, с. 1070.
83. *Gopakumar T.G., Ponrathnam S., Rajian C.R. J.* Polym. Sci. A. Polim. Chem., 1998, v. 36, № 15, p. 2707.
84. Патент ФРГ № 2026655, 1974.
85. *Неделькин В.И., Андрианова О.Б.* Тез. докл. VI межд. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Черногловка, 1997, т. 2, с. 89.
86. Авт. свид. СССР № 532609. Бюл. изобр., 1979, № 28, с. 93.
87. *Андрианова О.Б., Неделькин В.И., Зачернюк Б.А.* Тез. докл. VIII Межд. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Черногловка, 2002, с. 43.
88. Патент Японии № 90286719, 1991.
89. *Шутов А.А., Вайман Э.Я.* Изв. ВУЗов, Химия и химическая технология, 1973, т. 16, № 11, с. 1736.
90. Патент ФРГ № 1179715, 1965.
91. *Eawcett A.H.* Encycl. Polymer. Sci. Eng., Second Ed., 1987, v. 10, p. 408.
92. *Леплянин Г.В., Воробьева А.И., Сысоева Л.Б., Васильева Е.В.* Высокомогл. соедин. А, 1988, т. 30, № 12, с. 2567.
93. *Ivin K.J., Rose J.B.* Advances in Makromolecular Chemistry. London- N.-Y., Academic Press. 1968, v. 1, p. 335.
94. Авт. свид. СССР № 1530631. Бюл. изобр., 1989, № 47, с. 122.
95. *Нагиев А.Ю., Рагимов А.В., Мирзалиева С.Г.* Высокомогл. соедин. А, 1988, т.30, № 1, с. 154.
96. *Soga K., Nagata K., Ikeda S.* Makromol. Chem., 1980, Bd. 181, № 10, S. 2019.
97. *Montoneri E. J.* Polym. Sci., A, Polym. Chem., 1989, v. 27, № 9, p. 3043.
98. *Gosh M., Rahman M.S., Maiti S. J.* Polym. mat., 1985, № 2, p. 29.
99. *Chan W., Lam-Leung S.Y., Ding J., Ng C. J.* Polym. Sci. A, Polym. Chem., 1995, v. 33, № 15, p. 2525.
100. *Савин Е.Д., Неделькин В.И., Зверев Д.В.* Высокомогл. соедин. Б, 1997, т. 39, № 8, с. 1412.