

УДК 547.922.3

ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФИДЫ: СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ,
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА*В. А. Сергеев, В. К. Шипиков, В. И. Неделькин*

Рассмотрены химические аспекты методов синтеза, а также структура и свойства олиго- и полиариленсульфидов. Приведены некоторые области их применения.

Библиография — 252 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

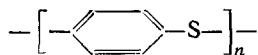
I. Введение	2065
II. Способы получения полиариленсульфидов	2066
III. Практическое применение	2090

I. ВВЕДЕНИЕ

Положительные свойства полимеров типа полифениленов трудно практически реализовать в готовых материалах и изделиях главным образом из-за нерастворимости и неплавкости таких полимеров вплоть до температур их термического разложения, что определило интенсивное развитие работ в области синтеза модифицированных полимеров типа полифениленов. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по синтезу и исследованию свойств олиго- и полифениленов с функциональными группами¹, области практического применения которых непрерывно расширяются; все большее промышленное применение находят также полигетероарилены, содержащие в основной цепи ароматические кольца и различные гетероатомы, например, кислород² или серу³. В последние годы особенно возросло количество работ, посвященных разработке способов получения, исследованию свойств и применению полиариленсульфидов, отличающихся высокой термooкислительной устойчивостью и имеющих ряд специфических свойств.

Несмотря на то, что синтез полиариленсульфидов реакцией бис-диазониевой соли бензидина с сульфидами щелочных металлов впервые был осуществлен в 1866 г.⁴, систематические исследования в области синтеза и более тщательное изучение строения и свойств полиариленсульфидов начались в 1948 г., после открытия Макаллумом⁵ нового способа получения полиариленсульфидов путем высокотемпературной поликонденсации полигалогенбензолов в присутствии смеси серы и карбонатов щелочных металлов.

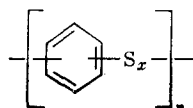
Наиболее подробно разработаны методы получения и исследованы свойства олиго- и полифениленсульфидов линейного строения:



Повышенная тепло- и термостойкость таких полимеров обусловлены прежде всего сравнительно высоким значением энергии разрыва связи фенил — сера (72,7 ккал/моль⁶) и особенностями физического строения, которые в значительной мере определяют сильным межмолекулярным взаимодействием полимерных цепей и образованием кристаллической

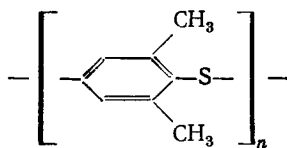
структуры⁷. Кроме того, наличие атомов серы между ароматическими кольцами не только обеспечивает гибкость полимерной молекулы и ее высокую термоокислительную устойчивость, но и обуславливает процессы структурирования полифениленсульфидов при 300—350°^{8,9}.

Термин полиариленсульфиды, относящийся к названию простых ароматических политиоэфиров или полисульфидов, которые представляют собой класс производных бензола, чаще других встречается как в отечественной, так и в зарубежной литературе. На наш взгляд, это название наиболее рационально и может достаточно полно отражать различные варианты химического строения большинства олигомеров и полимеров простых ароматических политиоэфиров. Например, название полифениленсульфиды имеют полимеры с повторяющимся элементарным звеном следующего строения ($x=1$):



В таких полимерах ароматические кольца могут быть соединены атомами серы в 1,2-, 1,3- и 1,4-положениях относительно друг друга (поли-*о*-фениленсульфид, поли-*м*-фениленсульфид и поли-*п*-фениленсульфид соответственно). При $x=2$ и более образуются полифенилендисульфиды, -трисульфиды, -тетрасульфиды и -полисульфиды.

В основе номенклатуры полиариленсульфидов разветвленного строения или полиариленсульфидов, имеющих заместители в ароматическом кольце, заложены те же принципы. Отличие состоит только в том, что перед названием основного ариленового звена указываются заместители и их положение. Например, полимер с элементарным звеном следующего строения



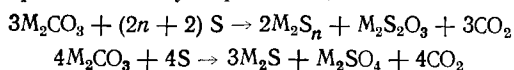
называется поли(2,6-диметил-*п*-фениленсульфид).

В данном обзоре рассмотрены практически все известные в настоящее время методы получения полиариленсульфидов различного строения и приведены их основные характерные свойства и некоторые области применения.

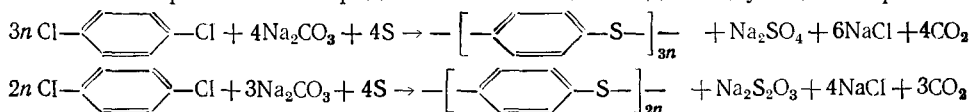
II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФИДОВ

1. Поликонденсация полигалогенароматических соединений в присутствии смеси серы и различных производных щелочных и щелочноземельных металлов

В настоящее время одним из наиболее известных и простых способов получения полифениленсульфидов является способ, основанный на высокотемпературной (275—360°) поликонденсации полигалогенбензолов в присутствии смеси серы и карбонатов щелочных металлов, впервые осуществленный Макаллумом в 1948 г.⁵. По мнению автора, на первой стадии происходит образование сульфидов щелочных металлов:



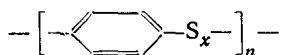
и только затем протекает поликонденсация галогенпроизводных бензолов и сульфидов щелочных металлов с образованием полифениленсульфидов. Схему реакции на примере 1,4-дихлорбензола и смеси серы с карбонатом натрия можно представить в общем виде следующим образом:



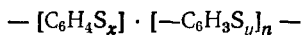
Полученные таким образом (с выходом 88%) поли-*n*-фениленсульфиды представляли собой слабо окрашенные порошки, плохо растворимые в обычных органических растворителях и размягчающиеся при 250—300°.

Рассматривая механизм реакции поликонденсации в две стадии, Маккаллум предполагал¹⁰, что первая стадия (образование сульфидов металлов) происходит с гораздо меньшей скоростью, чем вторая стадия (получение полифениленсульфидов), и поэтому в реакционной массе всегда имеется небольшое количество элементарной серы, способствующей процессу поликонденсации галогенбензолов с сульфидами металлов. Действительно, экспериментально было установлено⁵, что элементарная сера, взятая в небольшом избытке, не только участвует в построении полимерной цепи, но и является катализатором, способствующим протеканию процесса до глубоких степеней превращения исходных галогенпроизводных бензолов. В отсутствие избыточной серы галогенароматические соединения и сульфиды щелочных металлов или вообще не реагируют между собой, или процесс их поликонденсации идет с малыми скоростями даже при повышенных температурах.

Однако количество связанной серы зависит главным образом от исходного мольного соотношения дигалогенбензола и серы¹⁰, и поэтому общую формулу элементарного звена полученных поли-*n*-фениленсульфидов можно представить следующим образом:



Так, при поликонденсации 1,4-дихлорбензола и серы, взятых в мольном соотношении 1,0 : 1,5, были получены твердые поли-*n*-фениленсульфиды с т. пл. 215—240°, элементарное звено которых соответствует приведенной выше общей формуле при $x=1$. При увеличении количества серы в исходной смеси до 2—3 молей на 1 моль 1,4-дихлорбензола были получены поли-*n*-фениленсульфиды с т. пл. 55—80° и содержанием серы, которому соответствует $x=2-5$. Аналогичное строение имеют и сополимеры на основе смеси 1,4-ди- и 1,2,4-трихлорбензолов, полученные в присутствии серы и карбоната натрия:



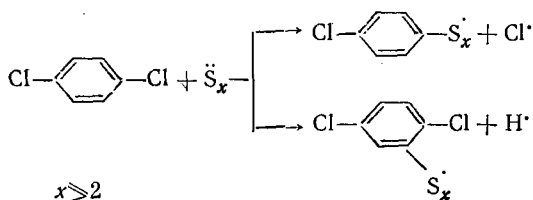
где $x=1,15-1,25$, $y=1,72-1,87$ и $n=0,04-0,25$.

На основании полученных данных авторы¹⁰ делают вывод о том, что основная полимерная молекула состоит из ароматических циклов, соединенных между собой как моносulfидными, так и полиsulfидными группировками.

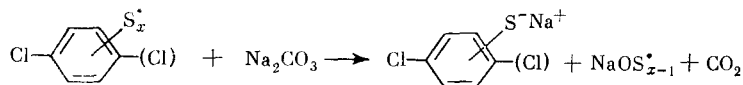
Дальнейшие исследования¹¹ показали, что поликонденсацию дигалогенбензолов можно проводить также в присутствии смеси серы и щелочноземельных металлов, а также их карбонатов, боратов и оксидов. При получении поли-*n*-фениленсульфидов каталитическое действие оказывают *N*-галогенпроизводные соединения, например, *N*-бромсукцинимид, *N*-бромацетамид и т. п., взятые в количестве 5% от исходных мономеров¹². В качестве активаторов поликонденсации были использованы¹³ ароматические

тические соединения, содержащие активированные атомы галогена, например, 4,4'-дихлордифенилсульфид или 4,4'-дихлордифенилсульфон, в присутствии которых были получены с выходом до 80% полиариленсульфиды с молекулярной массой 237 000 (рассчитана по содержанию хлора).

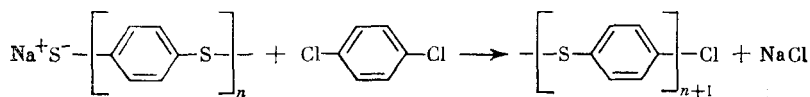
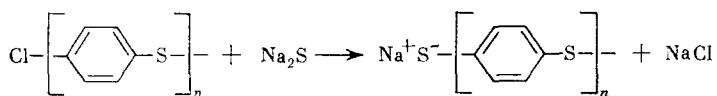
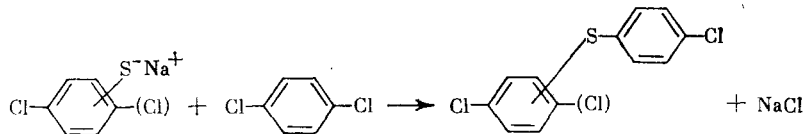
Несколько позднее Ленц и Гаррингтон¹⁴ предложили другой механизм образования полифениленсульфидов. По их мнению, на первой стадии происходит взаимодействие галогенароматического соединения с бирадикалом серы, образующимся в процессе нагревания:



Затем полисульфидные заместители у ароматического кольца образуют с карбонатом натрия ионы тиофеноксида



которые при взаимодействии с дигалогенарилами в соответствии с реакцией нуклеофильного замещения образуют первичные олигомерные или вторичные полимерные продукты:



Как видно из приведенной схемы, бирадикалы серы могут замещать не только атомы галогена в ароматическом кольце, но и атомы водорода, что может способствовать образованию полиариленсульфидов как разветвленного, так и «сшитого» строения. Действительно, методом ИК-спектроскопии установлено¹⁵, что полимер на основе 1,4-дихлорбензола имеет разветвленное или частично сшитое строение. Некоторую упорядоченность структуры (обнаруженную рентгеноструктурным анализом) авторы¹⁵ объясняют наличием между боковыми ответвлениями полимерной молекулы линейных участков с шестью-семью элементарными звеньями, которые могут образовывать зоны с некоторой упорядоченностью пространственного расположения полимерных цепей. Повышенное содержание серы в полимере по сравнению с рассчитанным на элементарное

ТАБЛИЦА 1

Свойства гомополимера на основе 1,4-дихлорбензола и сополимера 1,4-дихлорбензола и 1,2,4-трихлорбензола

Параметры	Гомополимер *	Сополимер **
1	2	3
Конверсия (по содержанию ионов хлора в водном экстракте), %	99,0	99,0
Выход полимера, растворимого в толуоле, %	8,3	5,8
Температура размягчения, °C	166—171	166—171
Содержание серы, %	35,1±0,4	31,5±0,3
Содержание хлора, %	1,60±0,1	1,70±0,1
Выход полимера, растворимого в дифенилоксида, %	63,5	77,5
Температура размягчения, °C	193—204	171—177
Содержание серы, %	33,2±0,3	31,6±0,3
Содержание хлора, %	0,50±0,1	0,6±0,1
Выход нерастворимого полимера, %	20,6	11,6
Общий выход, %	94,2	94,9

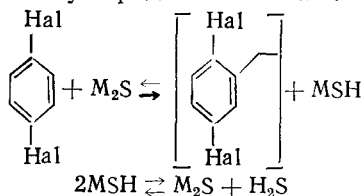
* Молярное соотношение $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4:\text{S}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:1,73:1,73$; 20 часов; 300°.

** Молярное соотношение $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4:\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_3:\text{S}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:0,1:1:1,84:1,84$; 24 часа; 300°.

сополимера выход растворимых фракций выше, чем для гомополимера. Однако прочностные характеристики сополимеров несколько уступают гомополимерам. С целью повышения прочности сополимеров процесс совместной поликонденсации 1,4-ди- и 1,2,4-тригалогенбензолов с серой и карбонатом натрия предложили¹⁶ проводить в присутствии алкилзамещенных ароматических углеводородов, например, толуола, ксилола, метилнафталинов и т. п., которые, по мнению авторов, ингибируют или полностью исключают процесс образования тиантреновых группировок в структуре сополимера.

Особенно отчетливо процесс внутримолекулярной циклизации можно наблюдать при высокотемпературной поликонденсации *о*- и *м*-дигалогенбензолов в присутствии смеси серы с оксидами или сульфидами щелочных или щелочноземельных металлов. Так, в этих условиях на основе *о*-дихлорбензола был получен тиантрен с выходом до 75%¹⁰, а на основе *м*-дихлорбензола наряду с образованием нерастворимого продукта было выделено вещество (молекулярная масса 1120), содержащее 31,5% серы и не содержащее хлора¹⁷. Авторы работы¹⁷ считают, что при поликонденсации *о*- и *м*-дигалогенбензолов с высоким выходом могут образовываться циклические *о*- или *м*-замещенные олигомеры (тетрамеры, пентамеры, гептамеры, нонамеры, декамеры и т. п.).

Выделение сероводорода в условиях высокотемпературной поликонденсации дигалогенбензолов по Маккалуму объясняют побочными реакциями дигалогенбензола с сульфидом металла¹⁴:



В результате этого процесса происходит образование полимеров разветвленного и сшитого строения.

В качестве исходных соединений для высокотемпературной поликонденсации с серой и карбонатом натрия могут быть использованы также моногалогензамещенные ароматические соединения, имеющие различные заместители в ароматическом кольце^{18, 19}. Так, поликонденсацией *n*-галогензамещенных фенолов, толуола, анилина и бензойной кислоты в присутствии смеси серы и карбоната натрия, взятых в количестве 1,73 моля каждого на 1 моль исходного мономера, путем нагревания смеси реагентов при 160—340° в течение 18 часов получены полифениленсульфиды различного строения. Показано, что конверсия мономеров, рассчитанная по количеству ионов хлора в водном экстракте, зависит от строения исходных мономеров и температуры поликонденсации; при этом выход продуктов реакции достигает 80% и выше. Результаты опытов и предполагаемая структура полимеров, установленная по данным ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии в сочетании с данными элементного анализа и гель-хроматографии, приведены¹⁸. Для сравнения в тех же условиях были получены полимеры на основе 1,4-дихлорбензола. Молекулы полифениленсульфидов на основе 4-хлорзамещенных фенола и анилина содержат гидроксильную или аминогруппы соответственно, в то время как карбоксильные и метильные группы 4-хлорпроизводных бензойной кислоты и толуола претерпевают в процессе поликонденсации различные превращения.

Допуская, что реакция поликонденсации в данном случае протекает по первому или второму порядку, и совместно решая уравнения Аррениуса и Гаммета, авторы определили, что суммарная скорость рассматриваемой реакции зависит главным образом от полярных эффектов и от наиболее медленной стадии — электрофильной атаки мономера атомом серы. С повышением температуры поликонденсации увеличивается выход полимеров, имеющих разветвленную и сшитую структуру.

По данным сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа¹⁹, полифениленсульфиды с различными заместителями в ароматическом кольце имеют температуру размягчения 90—263° и температуру начала разложения 270—320°. Процессы деструкции таких полимеров подчиняются кинетическим уравнениям первого порядка; их энергии активации в атмосфере азота составляют от 7 до 30 ккал/моль, причем наименьшие энергии активации имеют полифениленсульфиды, содержащие аминные и гидроксильные группы.

По патентным данным²⁰, для получения растворимых полифениленсульфидов, устойчивых к термическому окислению при повышенных температурах, в качестве исходных мономеров применяют смесь *n*-хлорзамещенных трифенил-1,3,5-триазинов с 1,4-дихлорбензолом. При поликонденсации таких мономеров в присутствии смеси серы с карбонатами, сульфидами или оксидами щелочных или щелочноземельных металлов при 270—360° получены триазиносодержащие полифениленсульфиды, потери в массе которых при нагревании в течение 100 часов при 300° составляли 3,3%, при 400° в течение 20 часов — 5,3%.

Ароматические полисульфидные полимеры ($M_n = 2500—10\,000$) общей формулы $[-ArS_x-]_n$, где $x = 2—5$, которые представляют собой преимущественно порошки белого цвета, растворимые в тетрагидрофуране и имеющие т. пл. $\geq 100^\circ$, получены поликонденсацией дисульфоновых, дисульфидиновых, дитиосульфоновых и дитиосульфидиновых кислот, а также их солей, эфиров, ангидридов, хлорангидридов и амидов, с полисульфидами щелочных металлов, образующимися при взаимодействии порошкообразной серы и водных растворов сульфидов щелочных металлов²¹.

В качестве растворителя использовали воду или низшие спирты, процесс поликонденсации осуществляли в автоклаве при температуре 150—200° и давлении 7—350 кг/см² в присутствии газообразного водорода и сульфидов или полисульфидов элементов подгруппы железа, а также тонкоизмельченных порошков этих металлов.

2. Поликонденсация полигалогенароматических соединений с сульфидами щелочных металлов

Несмотря на кажущуюся простоту и доступность исходных соединений, способ получения полифениленсульфидов высокотемпературной поликонденсацией полигалогенариллов в присутствии смеси серы, карбонатов и сульфидов или оксидов щелочных или щелочноземельных металлов не нашел широкого промышленного применения вследствие экспериментальных трудностей, связанных с выделением полимера из расплава, содержащего большое количество низкомолекулярных примесей, и получения сильно разветвленных и частично сшитых продуктов. Этих недостатков в некоторой степени не имеет способ получения полиариленсульфидов поликонденсацией полигалогенароматических соединений с сульфидами щелочных металлов в растворе высококипящих полярных органических растворителей^{22, 23}.

Поликонденсация полигалогенароматических соединений и сульфидов щелочных металлов является в настоящее время единственным промышленным способом получения полиариленсульфидов²⁴; однако сведения о нем весьма ограничены. Поликонденсацию проводят в инертной атмосфере при 125—450° в течение 17—20 часов; в качестве растворителей могут быть использованы N-метилпирролидон-2, гексаметилфосфорамид, тетраметилмочевина и др. В растворе N-метилпирролидона получены полифениленсульфиды с наиболее высокой молекулярной массой²². Максимальная скорость процесса при умеренной температуре и давлении может быть обеспечена²⁵ постепенным добавлением все возрастающих количеств арилгалогенидов к сульфиду щелочного металла и изменением продолжительности процесса поликонденсации. Для поликонденсации обычно используют безводный сульфид щелочного металла (главным образом сульфид натрия) или его кристаллогидрат, кристаллизационная вода из которого удаляется путем предварительной отгонки из реакционной массы при нагревании до 160°^{22, 26}. Кроме того, сульфид натрия может быть получен непосредственно в реакционном аппарате путем взаимодействия гидроокиси натрия с сероводородом^{27, 28} или содержащими его газообразными отходами производства²⁹.

Стадия выделения полученных полиариленсульфидов из реакционной смеси по-видимому представляет определенную трудность. Поэтому для выделения продуктов реакции предложили обрабатывать реакционную массу водяным паром³⁰ или жидким аммиаком³¹ под давлением, испарять растворитель в адиабатических условиях^{32—35} или применять методы фильтрации с последующей обработкой полимера водой и органическими растворителями³⁶. В качестве экстрагентов используют ациклические или алициклические углеводороды³⁷, дихлорэтан или бензол³⁸.

Таким образом были получены полиариленсульфиды с выходами до 85%. Они представляли собой светло-серые порошки, растворимые в высококипящих органических растворителях, например полифенилах; при температурах выше 235°³⁹. Было показано, что полиариленсульфиды, полученные на основе 1,4-дигалогенбензолов и сульфида натрия в растворе N-метилпирролидона-2, имеют молекулярные массы порядка 5—14 тысяч. По-видимому, такие полиариленсульфиды в процессе поликонденса-

ции выпадают из реакционного раствора и не участвуют в процессах, связанных с дальнейшим ростом полимерной цепи.

Кроме того, на величину молекулярной массы оказывает влияние соотношение исходных компонентов²². В табл. 2 приведены значения вяз-

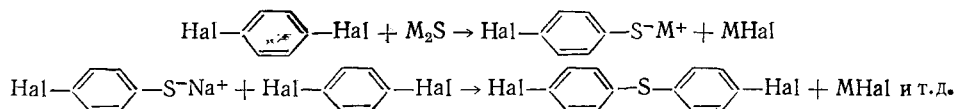
ТАБЛИЦА 2
Зависимость вязкости полиариленсульфидов от соотношения
исходных мономеров

Исходное мольное соотношение <i>n</i> -дихлорбензол: сульфид натрия	Вязкость расплава при 303°, <i>пуаз</i>	Исходное мольное соотношение <i>n</i> -дихлорбензол: сульфид натрия	Вязкость рас- плава при 303°, <i>пуаз</i>
1:1	37,3	1,04:1	4,8
1,02:1	6,4	1,05:1	7,1

кости расплава полиариленсульфидов, полученных при различном исходном мольном соотношении *n*-дихлорбензола и сульфида натрия²². В связи с такой зависимостью представляли интерес работы^{28, 41}, в которых для поликонденсации использовали очищенные исходные соединения, в том числе сульфид натрия, содержащий не более 1—2% примесей. При эквимольном соотношении предварительно очищенных *n*-дихлорбензола и сульфида натрия получены полифениленсульфиды с меньшим индексом расплава и большей вязкостью. В случае поликонденсации одного *моля* *n*-дихлорбензола и двух *молей* сульфида натрия полученные олигофениленсульфиды имели молекулярную массу 510 и температуру размягчения 125—130°²⁷. При этом в качестве побочного продукта выделен тиофенол с выходом, почти равным выходу олигомеров. Если же при поликонденсации применяли трехкратный избыток по функциональным группам галогенпроизводного по отношению к сульфиду натрия, то получали низкомолекулярный продукт со средней степенью поликонденсации, равной двум⁴².

Таким образом, из приведенных данных видно, что для получения полиариленсульфидов с наибольшей молекулярной массой процесс поликонденсации необходимо проводить при условии эквимольного соотношения исходных компонентов. Кроме того, имеются сведения о том, что для увеличения скорости процесса и значения молекулярной массы образующихся полиариленсульфидов необходимо: 1) проводить поликонденсацию сульфида натрия с дигалогензамещенными циклическими ненасыщенными углеводородами, преимущественно ароматическими, в присутствии тригалогенбензолов^{22, 28} или 3—33 вес.% активаторов (представляющих собой смесь олигофениленсульфидов, извлеченных из продуктов аналогичной реакции путем экстрагирования бензолом при 80—150°), толуолом при 110—150° или *N*-метилпирролидоном при 135—150°^{43, 44}; 2) осуществлять поликонденсацию с заданной скоростью подъема температуры реакционной массы⁴⁵.

В отличие от разветвленных полиариленсульфидов, полученных поликонденсацией дигалогенароматических соединений в присутствии серы и карбонатов щелочных металлов, полиариленсульфиды, полученные поликонденсацией дигалогенароматических соединений с сульфидами щелочных металлов, имеют, по данным ИК- и ЯМР-спектров и рентгеноструктурного анализа, линейное строение; поэтому процесс образования последних в растворе полярного органического растворителя осуществляется по механизму нуклеофильного замещения⁴⁰:



С целью модификации свойств полиариленсульфидов, в качестве исходных соединений для поликонденсации с сульфидом натрия могут быть использованы галогенпроизводные ароматические соединения различного строения. Так, при сополиконденсации *n*- и *m*-дихлорбензолов, взятых в различных весовых соотношениях, с сульфидом натрия получены растворимые в ТГФ полифениленсульфиды⁴⁶, некоторые характеристики которых приведены в табл. 3. Характерно, что с увеличением в

ТАБЛИЦА 3
Свойства сополимера *n*- и *m*-дихлорбензолов

<i>n</i> -Дихлор- бензол, %	<i>m</i> -Дихлор- бензол, %	Свойства сополимеров		
		η	температура стеклования, °C	растворимость в ТГФ, г/100 г
75	25	0,11	68	Нерастворим
50	50	0,09	49	>20
25	75	0,05	47	42
0	100	0,01	15	<0,5

реакционной смеси доли *n*-дихлорбензола вязкость и температура стеклования образующихся полимеров увеличиваются. Однако данных для доказательства их структуры в патентных материалах⁴⁶, к сожалению, не содержится.

Поликонденсацией смеси поли-*m*- и поли-*n*-фениленсульфидов с сульфидом натрия получены блоксополимеры⁴⁷, содержащие, по данным ИК-спектроскопии, *m*- и *n*-замещенные ароматические группировки, соотношение которых изменяется в пределах от 3 : 1 для растворимых до 1 : 3 для нерастворимых в *N*-метилпирролидоне фракций блоксополимера соответственно.

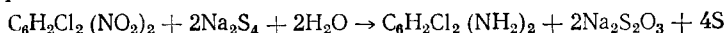
На основе 1,4-дибромдуrolа получены полиметилзамещенные полифениленсульфиды, а на основе смеси 1,4-дибромбензола и 1,3,5-три-(4-бромфенил)бензола, взятых в мольном соотношении 20 : 1, соответственно,— полифениленсульфиды, имеющие разветвленное строение⁴⁰. Хорошую растворимость полученных полифениленсульфидов в диметилформамиде авторы объясняют нарушением степени упорядоченности за счет введения боковых заместителей в полимерную молекулу или разветвляющего агента соответственно. В отличие от полифениленсульфида, полученного на основе 1,4-дибромбензола и имеющего т. пл. 280°, сополимер на основе смеси 1,4-дибромбензола и 1,3,5-три-(4-бромфенил)бензола (мольное соотношение 20 : 1) имел температуру размягчения около 235°.

Для получения полиариленсульфидов с реакционноспособными группами путем поликонденсации с сульфидами щелочных металлов в качестве исходных мономеров могут быть использованы также галогенпроизводные ароматические соединения, содержащие различные функциональные группы. Так, на основе 2,5-дихлоранилина получены аминоксодержащие полифениленсульфиды, которые при обработке дикарбоновыми кислотами переходили в неплавкое и нерастворимое состояние⁴³, а при совместной поликонденсации 1,4-дихлорбензола и 2-хлоранилина получены аминоксодержащие полифениленсульфиды с т. пл. 283—286°, име-

ющие при 303° вязкость 52 пуаз²². Полиариленсульфиды на основе 2,4-дихлортолуола имеют температуру размягчения ниже 100° и хорошо растворимы в бензоле, а на основе 2,5-дихлорбензолсульфокислоты — хорошо растворимы в воде²².

При поликонденсации 1,4-дихлорбензола с сульфидом натрия в присутствии цианистой меди получены олигофениленсульфиды (молекулярная масса 500—5000), содержащие в качестве концевых нитрильные группы⁴⁸, которые в дальнейшем могут участвовать в процессах термического или каталитического структурирования таких олигофениленсульфидов.

Поликонденсацией динитродихлорбензола с тетрасульфидом натрия при 70 и 110° получены олигофенилентетрасульфиды, содержащие амино- и нитрогруппы⁴⁹. Максимальный выход полимера (>90%) получен при взаимодействии одного моля динитродихлорбензола с двумя молями тетрасульфида натрия. Авторы объясняют это главным образом побочными процессами, в частности восстановлением нитрогрупп до аминогрупп по реакции:



Так как содержание так называемой свободной серы в полученном полимере составляет всего 0,78%, а общее содержание серы ~44,2%, то, по мнению авторов⁴⁹, все атомы серы находятся в основной линейной цепи макромолекулы, а концевыми группами могут быть атомы хлора или группы OH (количество последних по данным анализа составляет 1,93%). Поэтому структуру олигомера можно представить, видимо, следующим образом:



Максимальное значение молекулярной массы ~850 (определено криоскопически в бензоле). Полученные олигомеры имели температуру размягчения 47—63° и хорошо растворялись в бензоле, ацетоне, сероуглероде и минеральных кислотах.

В качестве исходного соединения для получения полифениленсульфидов использовали также 4,4'-дихлордифенилсульфон, атомы хлора в котором активированы электроноакцепторной сульфоновой группой^{50–52}. В растворе диметилсульфоксида при 170° с количественным выходом получены полимеры, приведенная вязкость 1%-ного раствора которых в диметилсульфоксиде при 25° равна 0,15. Поликонденсацию исходного сульфона с сульфидом натрия можно осуществлять также в водном растворе или в смеси органического растворителя с водой при 150—400°.

Полихинондиоэфиры (молекулярная масса ≈3000) получены поликонденсацией тетрахлор-*n*-хинона с сульфидом натрия в растворе толуола при 0°⁵³. Они представляют собой твердые порошки с температурой размягчения 320° и выше и имеют, по-видимому, линейное строение.

Сравнительно недавно получены полиариленсульфиды нагреванием полигалогенароматических соединений, тиомочевины и оксидей (или карбонатов) щелочных и щелочноземельных металлов в растворе *N*-метилпирролидона под давлением⁵⁴. Особенность этого способа заключается в том, что тиомочевину и оксид (или карбонат) соответствующего металла нагревают в растворе *N*-метилпирролидона, а затем в смесь добавляют полигалогенароматическое соединение, которое реагирует, по-видимому, с образующимся ранее сульфидом. Выход полимеров 41—94%; они размягчаются при 249—273° и имеют приведенную вязкость 0,01—0,07.

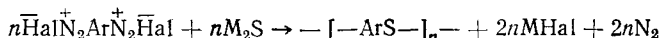
Вместо тиомочевины в данной реакции используют тиокарбонаты общей формулы R_2CS_3 , где R — щелочной металл или углеводородный радикал^{55–57}, тиосульфаты, тиокарбоновые кислоты^{57–59}, меркаптаны, мер-

каптиды или сульфиды, содержащие в α - или β -положении активирующий заместитель (например, 2-меркаптопропиновая кислота)^{57, 60}, сероуглерод и сероокись углерода⁶¹, тиоамиды общей формулы $R'[C(S)NR_2]_x$ (где R — водород или радикал с валентностью от 1 до 4), N-метил-2-пирролидинтион⁶², тиокарбоматы (например, диметилдитиокарбомат натрия)⁶³, а также пентисернистый фосфор⁶⁴ в растворе гексаметилфосфор-амида.

При поликонденсации дигалогенароматических соединений с гидросульфидами щелочных металлов выход полифениленсульфидов составляет всего 24—45%⁶⁵. Поэтому для повышения выхода поликонденсацию исходных соединений проводят в присутствии солей щелочных металлов N-замещенных ω -аминокарбоновых кислот⁶⁶. Аналогичные соединения использованы и при поликонденсации дигалогенароматических соединений с сероуглеродом⁶⁷. Кроме того, полифениленсульфиды с выходом до 94% получены поликонденсацией дигалогенароматических соединений и гидросульфидов щелочных металлов в присутствии гидроокисей щелочноземельных металлов или карбонатов щелочных металлов⁶⁸ или гидроокиси натрия и солей алифатических спиртов и кислот⁶⁹.

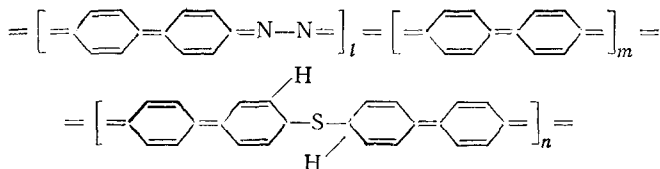
3. Разложение солей диазония

В 1866 г. Грайс⁴ при разложении ароматических солей диазония в присутствии сульфида щелочного металла впервые получил полиариленсульфиды. Схема этой реакции в общем виде предложена значительно позднее⁷⁰:



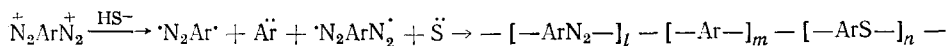
Последующими работами было показано, что разложение ароматических солей диазония происходит также в присутствии сероводорода⁴⁷ или тиомочевины⁷ и воды при 0—5°. Полученные таким образом полиариленсульфиды (выход почти количественный) представляют собой окрашенные в коричневый цвет порошки, частично растворимые в сероуглероде, диоксане и диметилформамиде. Растворимая фракция полиариленсульфида размягчается при 70—80°, нерастворимая — не размягчается до температуры термического разложения.

Так как молекулярные массы растворимой фракции, определенные криоскопически в растворе дифениламина и рассчитанные по содержанию хлора, равны соответственно 460—1400 и 5000—10 000, то предполагают⁷², что атомы хлора присутствуют в молекуле полимера не только в качестве концевых групп. По данным элементного анализа и УФ-спектров установлено⁷⁰, что полимерная цепь содержит хиноидные структуры, азогруппы и серу в семихиноидных группировках:

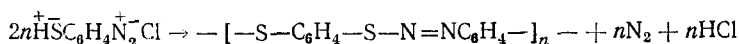


Наличие азогрупп в полимерной молекуле подтверждается также тем, что при нагревании растворимой фракции полиариленсульфида до 150—200° происходит выделение газообразного азота и образование неплавкого и нерастворимого продукта.

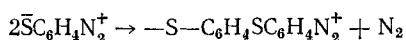
Образование азогрупп в полимерной молекуле может быть результатом разложения ароматических солей диазония по радикальному механизму:



Однако известно также^{73, 74}, что данная реакция может протекать и по механизму нуклеофильного замещения. Например, при гомополиконденсации 4-меркаптофенилендиазонийхлорида в водном растворе при pH 7 получен нерастворимый твердый продукт, окраска которого, по-видимому, обусловлена наличием азо-группировок в полимерной цепи⁷⁴. Общая схема реакции может быть представлена следующим образом:



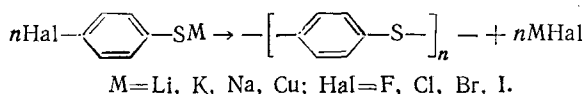
причем рост полимерной цепи происходит за счет взаимодействия цвиттер-ионов между собой:



В ИК-спектрах полученного полимера обнаружены полосы поглощения диазосульфидных группировок, а также 1,4- и 1,3-дизамещенных и 1,2,4-тризамещенных бензольных колец, которые могут являться центрами ветвления и сшивок полимерных цепей. Даже после термообработки при 150—200°, при которой наблюдали выделение азота и преимущественное образование структур типа поли-*n*-фениленсульфида, полностью выделить азот из полимера не удалось.

4. Поликонденсация солей *n*-галогентиофенолов

Гомополиконденсация металлических солей *n*-галогентиофенолов является в настоящее время одним из наиболее перспективных и достаточно широко исследованных способов получения полиариленсульфидов. Впервые эта реакция описана в 1960 г. Ленцем и сотр.¹⁵ и в общем виде может быть представлена следующей схемой:



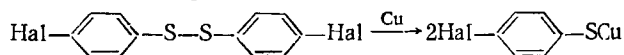
В качестве катализаторов могут быть использованы различные соли меди и амины, взятые в количестве от 0,01 мол. % до эквивалентного количества по отношению к исходному *n*-галогентиофеноляту^{75, 76}.

Гомополиконденсацией *n*-галогентиофенолов в присутствии каталитических количеств дигалогенбензолов получены⁷⁷ с хорошим выходом полиариленсульфиды, имеющие более высокие значения приведенной вязкости. В зависимости от условий поликонденсации получены как растворимые, так и нерастворимые и неплавкие полимеры. Например, если поликонденсацию *n*-галогентиофенолята осуществляли в массе при температурах ниже температуры плавления исходных тиофенолятов на 10—20°, то получались полимеры, имеющие линейное строение; при более высоких температурах в этих условиях образовывались неплавкие и нерастворимые продукты.

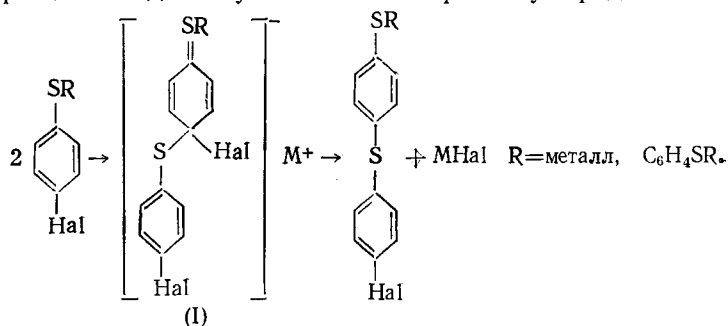
Скорость поликонденсации в растворе в 50—100 раз больше, чем в твердом состоянии⁷⁸. В зависимости от применяемого органического растворителя (пиридин, хиолин, диметилформамид, диметилсульфоксид⁷⁵) процесс можно осуществлять в широком температурном интервале. Полиариленсульфиды, полученные поликонденсацией *n*-галогентиофенолятов в растворе, имели температуру размягчения 280° и по данным

рентгеноструктурного анализа представляли собой полимеры линейного строения.

Известны также способы, в которых исходную соль *n*-галогентифенола получали непосредственно в реакционной массе действием гидрида или карбоната щелочного металла на соответствующий тиофенол^{79, 80} или расщеплением дигалогенароматических дисульфидов в присутствии порошкообразной меди по реакции⁸¹:



В работе⁸² предложен механизм поликонденсации *n*-галогентифенолятов, согласно которому образующаяся на первой стадии резонансная структура (I) ответственна за образование неорганической соли и димера (4-галоген-4'-меркаптозамещенного дифенилсульфида), способного к дальнейшим превращениям до получения поли-*n*-ариленсульфидов:



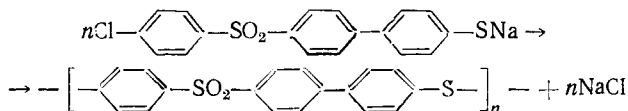
Показано⁸², что активность атомов галогена при поликонденсации *n*-галогентифенолята натрия в пиридине уменьшается в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{F} \approx \text{Cl}$, а активность щелочного металла при поликонденсации *n*-бромтифенолята уменьшается в ряду $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$. Одновременно отмечено, что активность иода и брома примерно одинакова как в мономерной, так и в полимерной молекуле. В отличие от этого активность хлора и фтора как концевых групп полимерной молекулы выше, чем в исходном *n*-галогентифеноляте. Природа галогена оказывает также влияние на протекание побочных реакций разветвления и сшивки, вероятность осуществления которых увеличивается в ряду $\text{I} > \text{F} > \text{Br} > \text{Cl}$. Побочные реакции нарушают баланс функциональных групп в реакционной смеси и снижают величину молекулярной массы образующихся полиариленсульфидов. Однако при использовании мономеров с чистотой не менее 99,6% количество побочных реакций незначительно.

С целью получения олигоариленсульфидов, содержащих на концах полимерной молекулы только атомы хлора, поликонденсацию *n*-хлортифенолята меди проводили в присутствии *n*-дихлорбензола или 4,4'-дихлордифенилсульфида⁷⁶. Олигомеры аналогичного строения получены также сополиконденсацией 3,3'- или 4,4'-дибромдифенилдисульфида и 1,3- или 1,4-дибромбензола в присутствии порошкообразной меди^{83, 84}. В зависимости от исходного соотношения дибромдифенилдисульфида и дибромбензола, молекулярная масса полученных олигомеров изменялась от 186 до 2300. При поликонденсации *n*-галогентифенолятов в присутствии монофункциональных соединений, например, бромбензола или тиофенолята меди, получены олигофениленсульфиды с низкой молекулярной массой, содержащие на концах олигомерной молекулы фенильные группы⁸⁵.

Полиариленсульфиды, содержащие между ароматическими кольцами иными группировки, кроме сульфидных, получены поликонденсацией *n*-галогентифенолятов, имеющих в исходной структуре соответствующую

группировку. Так, при поликонденсации 4-(4-бромфенокси)-тиофенолята натрия в растворе гексаметилфосфорамида (ГМФА) получены поли-(4-феноксифенил)-сульфиды (выход до 95%) с температурой размягчения 176—188° и приведенной вязкостью 0,09 (ГМФА, 30°)⁷⁹.

Аналогично на основе натриевой соли 4-(4-хлорфенилсульфонил)-4'-меркаптодифенила получены полимеры линейного строения, содержащие в основной цепи сульфоновые группировки^{86, 87}:



По данным рентгеноструктурного анализа, образующийся полимер имеет высокую степень кристалличности и размягчается при температуре ~330°. Поликонденсацией 4-меркапто-4'-галогендифенилсульфона и 4-меркапто-4'-галогендифенилкетона в растворе ДМФА при 140° получены растворимые в ДМФА, N-метилпирролидоне и H₂SO₄ полимеры аналогичного строения, содержащие карбонильную и сульфоновую группировки между двумя фенильными фрагментами⁸⁸. Приведенная вязкость их раствора в ДМФА равна 0,3.

Поликонденсацией 2-метил-4-бромтиофенолятов и 2,6-диметил-4-бромтиофенолятов натрия и калия в растворе ДМФА получены полиариленсульфиды, содержащие в полимерной цепи боковые метильные группы⁷⁵. Свойства этих полимеров зависят от строения макромолекул. Так, полимер на основе 2,6-диметил-4-бромтиофенолята натрия имел молекулярную массу 740 и температуру размягчения 160—180°, а поли-2-метил-1,4-фениленсульфид — молекулярную массу 1500 и температуру размягчения 60—100°. С увеличением количества заместителей (метильных групп) в бензольном кольце реакционная способность исходной соли *n*-галоген-тиофенола уменьшается⁷⁵.

Перфторполифениленсульфиды получены с высоким выходом поликонденсацией пентафтортиофенолята натрия в пиридине при 50—200°⁸⁹⁻⁹². Полностью галогенированные полимеры получены также поликонденсацией пентахлор- и пентабромтиофенолятов^{91, 93}. Галогенированные полифениленсульфиды представляют собой темные нерастворимые порошки, которые могут быть использованы для получения материалов с полупроводниковыми свойствами.

5. Поликонденсация солей дитиофенолов с дигалогенароматическими соединениями

Способ получения полиариленсульфидов поликонденсацией солей дитиофенолов с дигалогенароматическими соединениями, представляющий также практический интерес, описан Крейхнаузом⁹⁴ в 1958 г.; путем поликонденсации натриевой соли 1,4-фенилендитиола с 4,4'-дихлордифенилсульфоном при кипении реакционной массы в растворе этилового спирта в течение 4-х часов были получены полиариленсульфиды с невысокой молекулярной массой.

Для повышения молекулярной массы полиариленсульфидов было предложено^{95, 96} проводить поликонденсацию в высококипящих полярных органических растворителях, например, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, диметилацетамиде и т. п. и использовать дигалогенароматические соединения с атомами галогена, активированными двухвалентными электронодефицитными группировками, которые находятся между ароматическими кольцами, содержащими галоген в *para*-положении, а

также одновалентными электроноакцепторными группами, которые присутствуют в дигалогенбензоле в качестве заместителей. Образующиеся при этом полиариленсульфиды имели удельную вязкость 0,32 (раствор в N-метилпирролидоне, 20°).

На примере поликонденсации *m*-фенилендитиола с *n*-дибромбензолом в диметилформамиде в присутствии карбоната калия показано⁸⁰, что вязкость полученных полифениленсульфидов в процессе поликонденсации вначале увеличивается, а затем падает с увеличением продолжительности процесса до 96 часов.

В табл. 4 приведены свойства полиариленсульфидов различного строения, полученных поликонденсацией *m*-фенилендитиола с дибромпроизводными ароматическими соединениями в диметилформамиде⁸⁰. Из табл. 4 видно, что температуры размягчения полиариленсульфидов зависят от строения макромолекул, а при введении в основную цепь полимерной молекулы атома кислорода происходит значительное снижение температуры размягчения полиариленсульфида. Дифениленовые фрагменты в основной цепи полиариленсульфидов наоборот повышают температуру их размягчения.

Однако наиболее оптимальные условия получения высокомолекулярных волокнообразующих полиариленсульфидов осуществляются при поликонденсации солей дитиофенолов с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в N-метилпирролидоне при концентрации исходных мономеров в реакционной смеси 25—40 вес. %, температуре 140—160° и продолжительности процесса 4—5 часов^{97, 98}. Для поликонденсации в растворе N-метилпирролидона в качестве исходных можно использовать также дигалогенароматические соединения с неактивированными атомами галогена, например *n*-дихлор- или *n*-дибромбензол⁹⁹. Однако в этом случае необходимо применять катализаторы — соединения меди, например окись меди, ацетат

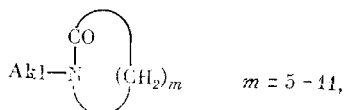
ТАБЛИЦА 4

Зависимость свойств полиариленсульфидов от строения элементарного звена

Полимер	Дигалогенарил	Температура размягчения, °C	Вязкость * дл/г
$\left[\text{—} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_m \text{—S—} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n \text{—S—} \right]_n$	1,3-дибромбензол	100—120	0,1
$\left[\text{—} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_m \text{—S—} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n \text{—S—} \right]_n$	1,4-дибромбензол	110—140	0,15
$\left[\text{—} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_m \text{—S—} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n \text{—S—} \right]_n$	4,4'-дибромдифенил	160—190	—
$\left[\text{—} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_m \text{—S—} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n \text{—S—} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_m \text{—S—} \right]_n$	1,3-дибромбензол:4,4'-дибромдифенил = 1:1	85—100	0,11
$\left[\text{—} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_m \text{—S—} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n \text{—S—} \right]_n$	5,8-дибромнафталин	155—195	—
$\left[\text{—} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_m \text{—S—} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n \text{—O—} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_m \text{—S—} \right]_n$	4,4'-дибромдифенилоксид	55—70	0,07

* Значения вязкости определены для 0,5%-ного раствора в ГМФА при 30°.

меди, галогениды и т. д. или N-бромсукцинимид в количестве 0,06—3 вес.% и осуществлять процесс при 200—210°. С целью уменьшения количества побочных продуктов, образование которых обусловлено реакциями высокотемпературного (выше 140°) разложения и окисления N-метилпирролидона, в качестве растворителей использовались также циклические лактамы общей формулы



например N-метилкапролактама¹⁰⁰.

Соли ароматических дитиолов, как правило, готовят непосредственно в реакционном аппарате для проведения поликонденсации их с дигалогенароматическими соединениями. Для этого дитиофенол обрабатывают водным раствором щелочи^{99, 101} или постепенно добавляют карбонат щелочного металла к раствору дитиола в диметилформамиде^{80, 98, 102}.

В качестве акцепторов галогеноводорода, выделяющегося при поликонденсации дитиофенолятов с дигалогенароматическими соединениями, применяют аммиак, диэтиламин, морфолин и т. п., которые вводят непосредственно в сферу реакции. Это приводит к увеличению скорости поликонденсации и к получению полиариленсульфидов с большей молекулярной массой¹⁰⁰.

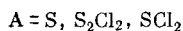
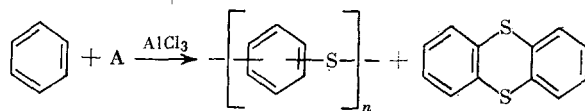
Поликонденсацией дитиофенолятов с полигалогенароматическими соединениями получены также полиариленсульфиды с функциональными группами. Так, при взаимодействии ароматических дитиолов с перхлорзамещенными ароматическими соединениями в присутствии оснований образовывались плавкие и растворимые полиариленсульфиды, содержащие перхлорзамещенные ароматические группировки в основной цепи^{103, 104}. После формования под давлением при 400° такие полимеры теряли растворимость в бензоле.

Сополиконденсацией 1,3-фенилендитиола с 1,4-дибромбензолом и 2,4- или 3,5-дихлорбензонитрилом получены полифениленсульфиды, содержащие нитрильные группы^{80, 105, 106}, а при взаимодействии избытка 1,3-фенилендитиола с 1,4-дибромбензолом — полимеры с концевыми меркаптогруппами, при обработке которых 4-бромбензонитрилом в среде ДМФА, содержащего K₂CO₃, получены полифениленсульфиды с концевыми нитрильными группами. Сополиконденсацией ароматических дитиолов со смесью двух дигалогенароматических соединений получены сополимеры, содержащие в основной цепи серу, кислород, а также различные другие группировки между бензольными кольцами¹⁰⁷. Аналогичные сополимеры получены также при сополиконденсации смеси дитиола и бис-фенола с дигалогенароматическими соединениями¹⁰⁸. Следует отметить, что полимеры аналогичного строения могут быть получены и другим способом — поликонденсацией 4-меркаптофенола с дигалогенароматическими соединениями^{100, 109}.

6. Взаимодействие ароматических соединений и их производных с серой или ее хлоридами

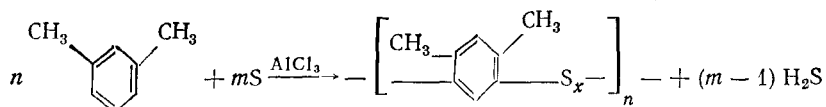
Впервые реакция бензола с серой при нагревании в присутствии хлористого алюминия осуществлена в 1888 г. Фриделем и Крафтсом¹¹⁰. При этом были выделены низкомолекулярные соединения: сероводород, тиофенол, дифенилсульфид, дифенилдисульфид, тиантрен, изотиантрен

и т. п. Несколько позднее было показано^{111, 112}, что в этих условиях в качестве основного продукта может быть получен аморфный полимер с выходом до 80%, имеющий температуру размягчения $\sim 295^\circ$. На основании данных анализа элементного состава, элементарное звено полученного полимера имеет вид $-\text{C}_6\text{H}_4\text{S}-$, и поэтому общая схема образования полифениленсульфида может быть представлена следующим образом¹¹³:



Количество образующихся побочных продуктов — тиантрена и дифенилсульфида — зависит от содержания хлористого алюминия в реакционной смеси. С увеличением исходной концентрации хлористого алюминия увеличивается образование дифенилсульфида, и уменьшается количество тиантрена¹¹⁴. Кроме того, в качестве побочных продуктов выделены и охарактеризованы комплексные соединения хлористого алюминия с дифенилсульфидом и тиантеном¹¹⁵. Поэтому в работе¹¹⁶ реакцию ароматических углеводородов с серой проводили в присутствии серной кислоты при повышенном давлении и температуре $220\text{--}300^\circ$. Полученные таким образом полиариленсульфиды на основе бензола, нафталина и антрацена имели температуру размягчения $\sim 100^\circ$. Так как содержание серы в них составляет от 10 до 90%, авторы¹¹⁵ считают, что сульфидирование ароматических колец в этих условиях приводит к образованию полимеров с полисульфидными группами вида $-\text{[ArS}_x\text{]}_n-$.

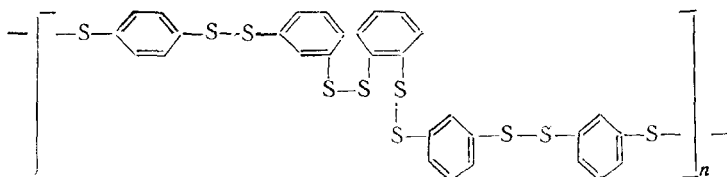
В качестве исходных соединений для реакции с серой использовали также производные бензола. Так, при взаимодействии ксилола с серой в присутствии хлористого алюминия при $80\text{--}90^\circ$ получены смолообразные продукты, применяемые в лечебных целях¹¹⁷. Позднее было установлено¹¹⁸, что в этих условиях только *м*-ксилол образует полимерные продукты, вероятно, по следующей схеме:



Образование полимеров с регулярной структурой авторы¹¹⁸ объясняют влиянием заместителей в бензольном кольце. С увеличением содержания серы или концентрации хлористого алюминия в исходной смеси количество связанной серы в полимерном продукте увеличивалось до определенного предела и составляло максимально 11,1%, причем полимеры, содержащие более 8% серы, представляли собой твердые продукты с молекулярной массой 1000 и температурой размягчения 40° . Дальнейшее исследование¹¹⁹ показало, что в молекуле полимера на основе *м*-ксилола ароматические кольца связаны между собой преимущественно дисульфидными группировками.

При взаимодействии хлорпроизводных бензола (например хлорбензола или дихлорбензолов) с элементарной серой при $225\text{--}350^\circ$ (а также при повышенном давлении) обнаружено выделение газообразного хлористого водорода¹²⁰. Полученные твердые продукты представляли собой растворимые в сероуглероде олигофениленсульфиды с температурой размягчения $\sim 100^\circ$, содержание серы в которых составляло 40–80 вес.%. При расщеплении полученных олигофениленсульфидов металлическим

натрием в жидком аммиаке¹²¹ выделена смесь изомеров дитиобензола с выходом 35% от теоретического, состоящая из 50% *пара*-, 25% *орто*- и 25% *мета*-изомеров. Таким образом, авторы¹²¹ подтверждают, что структура олигомеров содержит *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенные ароматические кольца, соединенные между собой дисульфидными группировками:



Черные неплавкие и нерастворимые в органических растворителях серусодержащие полимеры с повышенной электропроводностью и электронообменными свойствами получены поликонденсацией 4—12 молей серы и 1 моля хлоранила, 1,4-нафтохинона, антрахинона или 1,5-диоксиантрахинона при 280—400°¹²². Полимерные цепи таких серусодержащих полимеров содержат, кроме соединенных моносulfидными связями хиноидных, также тиантеновые группировки, и могут быть связаны боковыми полисульфидными мостиками. Возможность образования полисульфидных связей в присутствии избытка серы возрастает.

В реакции ароматических углеводородов с серой и особенно с хлоридами серы природа катализатора оказывает существенное влияние на структуру образующихся продуктов. При взаимодействии бензола с двухлористой серой в присутствии хлористого алюминия в качестве основного продукта выделен тиантрен¹²³. Однако в присутствии серной кислоты из двухлористой серы и бензола, толуола или ксилола получены полимерные продукты, которые представляли собой порошки, хорошо растворимые в ксилоле¹²⁴.

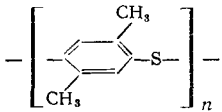
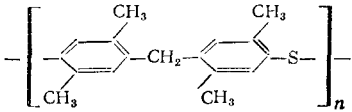
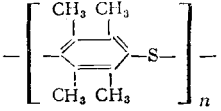
При взаимодействии дифенилоксида или дифенилсульфида с хлоридами серы в присутствии алюминия или его солей получены циклические соединения — феноксатин и тиантрен соответственно^{125, 126}. Реакции внутримолекулярной циклизации в этом случае происходят, по-видимому, за счет образования комплексных соединений алюминия или его солей с исходными продуктами, содержащими гетероатом — кислород или серу соответственно. Для получения линейных высокомолекулярных соединений реакцию дифенилоксида с хлоридом серы проводили в присутствии порошка железа или безводного хлорного железа при комнатной температуре в растворе хлороформа^{125—127}. Полученные полимеры (выход количественный) имели приведенную вязкость 0,1 (1%-ный раствор в ГМФА) и температуру размягчения 147—156°. По данным элементного и рентгеноструктурного анализов и спектров ЯМР, полимеры на основе дифенилоксида и двухлористой серы кристалличны и содержат только моносulfидные связи между ароматическими кольцами, а полимеры на основе дифенилоксида и однохлористой серы — аморфны и, кроме моносulfидных, содержат также до 15% дисульфидных группировок. Однако имеются сообщения¹²⁸, что полимеры на основе дифенилсульфида и двухлористой серы, представляющие собой частично растворимые твердые продукты с температурой размягчения 125°, также содержат до 10% дисульфидных группировок.

Поликонденсацией ароматических углеводородов с хлоридами серы в растворе хлороформа при ~60° в присутствии различных металлов (висмута, олова или сурьмы) также получены полиариленсульфиды различного строения, имеющие молекулярную массу до 2000¹²⁹. Вероятно, в

Метилзамещенные полиариленсульфиды получены при взаимодействии метилзамещенных ароматических соединений с двуххлористой серой в присутствии порошкообразного железа¹²⁸. В табл. 5 приведены неко-

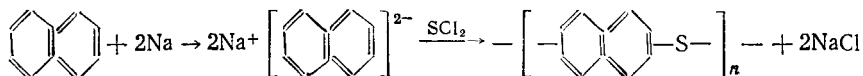
ТАБЛИЦА 5

Свойства метилзамещенных полиариленсульфидов

Исходное ароматическое соединение	Элементарное звено	Выход, %	Температура размягчения, °С	Молекулярная масса	Содержание хлора, %
<i>n</i> -Ксилол		60	270—285	1500	7,75
2,2', 5,5'-Тетраметилдифенилметан		55	240—250	1300	11,88
1,2,4,5-Тетраметилбензол		70	291	950	6,5

торые характеристики метилзамещенных полиариленсульфидов. На основании проведенных исследований авторы установили, что полученные метилзамещенные полиариленсульфиды имеют регулярное строение и содержат почти до 12% хлора. Интересной особенностью данной реакции является то, что на основе *n*-ксилола и двуххлористой серы в этих условиях получались метилзамещенные полифениленсульфиды, в то время как при поликонденсации *n*-ксилола с серой в присутствии хлористого алюминия полимерные продукты не образуются¹¹⁸. Масло-растворимые хлорзамещенные полифениленсульфиды получены поликонденсацией три-, тетра-, пентахлорбензолов и однохлористой серы в присутствии хлористого алюминия^{134, 135}. Такие полимеры имели температуру размягчения $>85^\circ$, вязкость расплава 0,256 пуаз (при 131°) и содержали в полимерной молекуле до 50% хлора.

Кроме того, разработан¹³⁶ препаративный способ получения с высоким выходом полиариленсульфидов реакцией дикалийдифенилбутана, динатрий дифенилметана, динатрийнафталина и других диметаллпроизводных ароматических соединений с галогенидами серы в растворе инертных растворителей (ТГФ, *n*-гексан и т. п.) при температурах от -75 до $+75^\circ$. Реакция динатрийнафталина с двуххлористой серой в общем виде может быть представлена следующим образом:

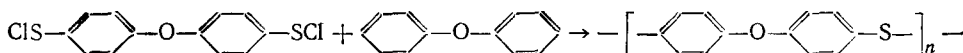


Полученные полиариленсульфиды имеют температуру размягчения $\sim 175^\circ$ и могут быть использованы в качестве термостойких связующих.

В работе¹³⁷ при рассмотрении термодинамических аспектов получения полимеров серы посредством нагревания показано, что полимерные фениленполисульфиды могут быть получены на основе хлорированных ароматических соединений и полимерной серы.

7. Гомополиконденсация ароматических сульфенилхлоридов или их сополиконденсация с ароматическими углеводородами или тиолами

В работах ¹³⁸⁻¹⁴⁰ впервые описан способ получения поли-(*n*-феноксифениленсульфида) совместной поликонденсацией бис-(4-сульфенилхлоридофенилового) эфира и дифенилоксида в присутствии порошков или солей металлов при комнатной температуре без доступа света в инертной атмосфере по следующей схеме:



Полученные полимеры хорошо растворимы в ароматических углеводородах и полярных органических растворителях. В табл. 6 приведены

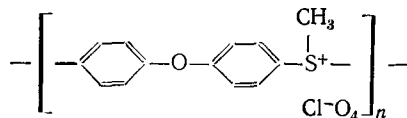
ТАБЛИЦА 6
Зависимость свойств полимеров от природы катализатора

Катализатор	Выход, %	Температура размягчения, °С	Вязкость *, дЛ/г
Fe	75	160—170	0,12
FeCl ₃	75	156—189	0,10
SnCl ₄	68	153—173	0,07
AlCl ₃	38	140—175	0,08

* Значения вязкости определены для 1%-ного раствора в ГМФА при 30°.

данные о влиянии природы катализатора на выход и некоторые свойства образующихся поли(*n*-феноксифениленсульфидов). По данным элементного анализа и ЯМР-спектров, полимерная молекула содержит 1,4-замещенные ароматические кольца, соединенные между собой моно- и дисульфидными группами, причем количество последних составляет 9—10%. Образование дисульфидных связей авторы ¹³⁸⁻¹⁴⁰ объясняют взаимодействием сульфенилхлоридных групп между собой, что подтверждается выделением газообразного хлора. Механизм поликонденсации изучен также на примере модельных соединений.

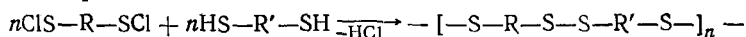
Гомополиконденсацией бензолсульфенилхлорида и 4-феноксibenзолсульфенилхлорида в растворе хлороформа в присутствии металлических порошков или кислот Льюиса получены полимеры, содержащие ароматические кольца, соединенные сульфидными группами ¹⁴⁰. Поли-*n*-феноксифениленсульфид (выход 53%) имел температуру размягчения 134—145°. Гомополиконденсацией алкилсульфенил- и арилсульфенилфеноксibenзолов в смеси 70%-ной хлорной кислоты и хлорокси фосфора в атмосфере аргона при 25% в течение 20 часов с последующим нагреванием при 50—60° получены поли(алкил- и арил-*n*-феноксифенилсульфониевые) соли с температурами разложения от 165 до 275° и приведенной вязкостью 0,06—0,55 ¹⁴¹. Строение полимера, полученного на основе *n*-метилсульфинилфеноксibenзола, соответствует формуле:



Такой полимер растворяется в муравьиной кислоте и полярных апротонных растворителях. При деалкилировании кипячением в пиридине он

превращается в поли-*n*-феноксифениленсульфид с температурой размягчения $\sim 188^\circ$ и приведенной вязкостью 0,27.

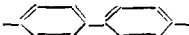
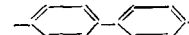
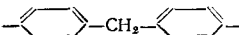
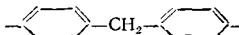
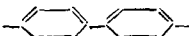
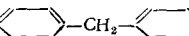
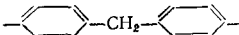

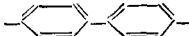

Полиариленсульфиды с выходом до 90% получены также поликонденсацией ароматических дисульфенилхлоридов с дитиофенолами в растворе в ТГФ при 20° ¹⁴².



В табл. 7 приведены некоторые свойства полученных полиарилендисульфидов различного строения.

ТАБЛИЦА 7

Зависимость свойств полимеров от строения исходных мономеров

R	R'	Молекулярная масса *	Содержание серы, %	
			найдено	вычислено
		(нерастворим)	29,3	29,6
		2—4 тыс.	27,6	27,8
		(нерастворим)	28,5	28,7
		2—4 тыс.	31,2	34,6
		(нерастворим)	35,1	36,0

* Определена методом осмометрии.

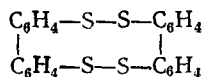
Видно, что полиарилендисульфиды, содержащие дифениленовые группировки, нерастворимы в обычных органических растворителях в отличие от полиарилендисульфидов, содержащих *m*-фениленовые или дифенилметановые группы, и хорошо растворимы в ТГФ и хлороформе. Структура образующихся полиарилендисульфидов подтверждена ИК- и ЯМР-спектрами и данными рентгеноструктурного анализа¹⁴³. Показано, что перераспределения звеньев за счет взаимодействия дисульфидной связи с сульфенилхлоридной группой не происходит, а образующиеся полимеры имеют регулярное строение.

8. Получение полиарилендисульфидов окислением димеркаптанов

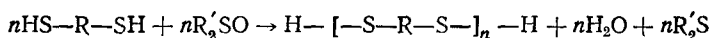
В 1909 г. Цинке и Фронберг¹⁴⁴ при окислении 1,4-димеркаптобензола различными окислителями (например, кислородом воздуха, хлоридами железа, перекисями, серной или азотной кислотами) в среде уксусной кислоты в качестве основного продукта выделили желтый аморфный порошок, нерастворимый в обычных органических растворителях. На основании данных анализа авторы считают, что полученный продукт представляет собой высокомолекулярное соединение, элементарное звено которого имеет вид $[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}_2-]_n-$. При обработке продукта порошком меди и при нагревании с целью расщепления дисульфидных связей получилось масло, из которого был выделен циклический димер — 1,1',4,4'-дифениленди(дисульфид)¹⁴⁵. При окислении 1,4-димеркаптобензола хлором или бромом в тех же условиях выпавший в осадок продукт через некоторое время снова переходил в раствор, из которого затем были выделены с количественным выходом 1,4-бензолди-сульфохлорид или -бромид соответственно¹⁴⁴.

Однако при окислении 1,4-димеркаптобензола иодом в растворе этилового спирта получен с выходом $\sim 75\%$ твердый продукт, который частично растворяется в органических растворителях и имеет температуру размягчения $198-202^\circ$ ¹²⁸. По данным элементного (содержание серы 46,12%) и рентгеноструктурного анализов, полученный продукт представляет собой поли-*n*-фенилендисульфид линейного строения.

Показано¹⁴⁶, что скорость окисления 4,4'-димеркаптодифенила кислородом воздуха меньше, чем щелочными растворами, и что полученный нерастворимый аморфный продукт представляет собой циклический тетрафенилентетрасульфид:



Кроме того, в качестве окислителя использовались алифатические сульфоксиды, окисление дитиолов осуществляли нагреванием растворов в диметилсульфоксиде при $95-170^\circ$ ¹⁴⁷ по следующей общей схеме:



Более подробно процесс окисления ароматических димеркаптанов различными окислителями исследован в¹⁴⁸. Установлено, что иод и перекись водорода способствуют увеличению не только скорости процесса, но и повышению выхода полиарилендисульфидов, а использование катализаторов (например, смеси соли меди и амина, кислот или щелочей) в растворе неорганического растворителя (например, воды) при температурах от 0 до 38° способствует получению полиарилендисульфидов с более высокой молекулярной массой. Вероятно, в растворе неорганического растворителя образуется промежуточный комплекс, общую схему образования которого на примере смеси однохлористой меди и амина можно представить следующим образом:

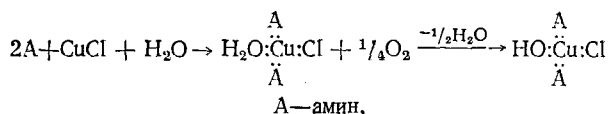
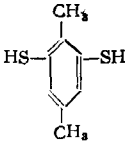
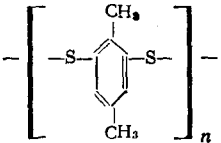
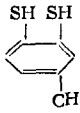

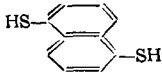
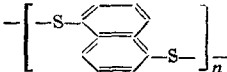
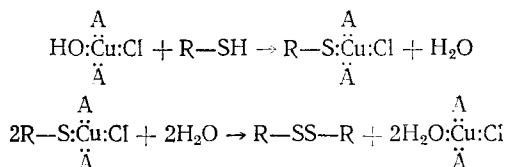


ТАБЛИЦА 8

Исходные дитиолы и строение полимеров,
полученных на их основе

Исходный дитиол	Структура элементарного звена	Температура размягчения, $^\circ\text{C}$
		~ 190
		~ 118
		> 250

а его взаимодействие с меркаптогруппой происходит по схеме:



В результате такой реакции происходит регенерация аминного комплекса медной соли и образование органических дисульфидов. Следует отметить, что в соответствии с предложенной схемой окисления меркаптанов происходит также поликонденсация димеркаптанов.

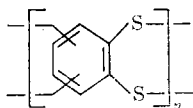
В табл. 8 приведены структурные формулы исходных дитиолов, применяемых для окисления, и некоторые характеристики полученных с количественным выходом полиарилендисульфидов на их основе. Полимер на основе 1,2-димеркапто-4-метилбензола хорошо растворяется в хлороформе, а полимер на основе 1,5-димеркаптонафталина нерастворим в обычных органических растворителях.

9. Полипереарилирование ароматических сульфидов

Сравнительно недавно предложен новый способ получения полиариленсульфидов поликонденсацией ароматических сульфидов при нагревании до 160—350° в присутствии катализаторов типа Фриделя—Крафтса¹⁴⁹. В зависимости от условий проведения поликонденсации могут быть получены как нерастворимые, так и растворимые в обычных органических растворителях продукты. Так, при нагревании в течение 4-х часов дифенилсульфида с хлористым алюминием, взятым в количестве 6 мол. % от исходного дифенилсульфида, при 200° из реакционной массы отгоняется бензол и образуется с выходом 85,2% твердый порошок, содержащий 85,6% растворимого в бензоле продукта с молекулярной массой 450 (определена криоскопически в бензоле) и с температурой размягчения 110—120°. По данным элементного анализа, этот продукт содержит 37,53% серы, что на 8% превышает содержание серы для элементарного звена $[-\text{Ph}-\text{S}-]_n$. Кроме того, методом препаративной тонкослойной хроматографии в продуктах реакции обнаружен тиантрен¹⁵⁰.

На основании полученных данных авторы¹⁵⁰ считают, что механизм поликонденсации дифенилсульфида аналогичен механизму известной реакции переарилирования диарилалканов¹⁵¹ и что поликонденсация сопровождается образованием промежуточного комплекса дифенилсульфида с хлористым алюминием, получение циклических продуктов обусловлено более высокой активностью *орто*-положения (по отношению к сере) ароматического кольца. *орто*-Замещенные циклические соединения также были выделены ранее при переарилировании диарилалканов¹⁵².

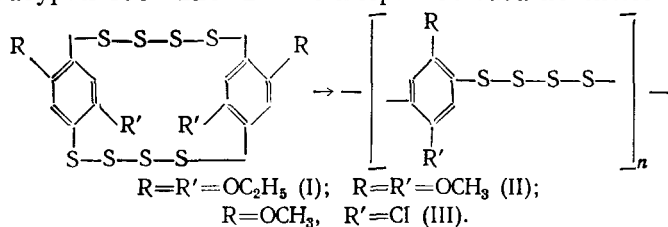
Так как продукты переарилирования дифенилсульфида, по данным ИК-спектров и химического анализа, не содержат меркапто- и дисульфидных групп, то структура полученных олигомеров может содержать преимущественно политиантреновые группировки типа:



Наличие таких структур в продуктах реакции переарилирования дифенилсульфида подтверждается данными масс-спектрометрии, а также путем полимер-аналогичного превращения этих продуктов в соответствующие сульфоны с последующим анализом продуктов термораспада полученных полимер-аналогов.

10. Полимеризация циклических сульфидов

Полиарилентетрасульфиды были получены термической полимеризацией циклических ди(арилентетрасульфидов) в массе или в растворе при температурах 150—220° в токе инертного газа по схеме ¹⁵³⁻¹⁵⁵:



В табл. 9 приведены условия получения, приведенная вязкость и молекулярные массы некоторых полиарилентетрасульфидов. Полученные полиарилентетрасульфиды стабильны в обычных условиях и имеют удовлетворительную адгезию к металлам.

ТАБЛИЦА 9

Условия получения и некоторые свойства полиарилентетрасульфидов

Мономер	Условия получения	Приведенная вязкость 0,4 г/100 мл CHCl ₃	Молекулярная масса (среднечисловая)
(I)	1 час, 195° (в массе)	0,21	15 781
(I)	3 суток 150° (в бромбензоле)	0,08	7 129
(I)	16 час, 150° (в бромбензоле)	0,06	4 653
(II)	1 час, 220° (в массе)	0,08	—
(III)	1 час, 195° (в массе)	0,04	—

11. Поликонденсация дигалогенароматических соединений с щелочными металлами

Сравнительно недавно по реакции Вюрца — Фиттига на основе 2,2'- и 4,4'-дихлордифенилсульфида и металлического натрия получены растворимые поли-*о*- и поли-*п*-дифенилсульфиды, которые обладают пластичностью при комнатной температуре или являются твердыми веществами и переходят в вязкотекучее состояние при 170—200° соответственно ¹⁵⁶.

III. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Ранее в обзоре ³ достаточно подробно рассмотрены свойства полиариленсульфидов различного строения, их превращения в условиях переработки и свойства изготовленных на их основе изделий. Поэтому ниже приведены только общие сведения о свойствах и практическом применении полиариленсульфидов и отмечены, прежде всего, основные направления развития работ в этой области с учетом работ, появившихся в последнее время.

Полиариленсульфиды отличаются высокой термической ^{8, 92, 95, 157-163}, термоокислительной ^{15, 113, 157-159, 164, 165} и химической устойчивостью ¹⁷.

^{157, 162, 166–168}, негорючестью ^{157, 166, 187–192}, нетоксичностью ^{24, 183, 193, 194} и рядом других специфических свойств ^{24, 103, 164, 195–201}. Они могут быть легко окислены различными окислителями (перекисью водорода ^{95–97, 162, 202–206}, азотной кислотой ²⁰⁷ и т. п.) до полиариленсульфоксидов или полиариленсульфонов, причем процесс окисления целесообразно осуществлять в готовых материалах и изделиях ²⁰⁸. С целью уменьшения текучести и повышения температуры размягчения полиариленсульфиды подвергали термической обработке ^{184, 192, 209–214}; например, после нагревания при 320° в течение 300 час область работоспособности полиариленсульфида смещается в сторону более высоких температур (от 100 до 200° и более) ²¹¹.

Максимальной рабочей температурой, при которой пленки полиариленсульфида сохраняют прочность длительное время (свыше десяти недель), некоторые авторы ^{157, 158, 164, 166, 187, 214} считают температуру 260°, однако в работе ¹⁸⁸ температуру длительной эксплуатации полимера ограничивают 180°.

По многим показателям полиариленсульфиды имеют лучшие физико-механические характеристики, чем полисульфоны и полиимиды ¹⁶⁴. Полиариленсульфиды применяют в качестве связующих для стеклопластиков ^{164, 186, 180, 182, 215–223}, которые имеют лучшую механическую прочность при температуре 204°, чем полиэтилен при комнатной температуре ¹⁶⁶.

Полиариленсульфиды с успехом могут быть использованы в качестве хорошего электроизоляционного материала ^{187–189, 224–228}; например, по данным работ ^{157, 166}, диэлектрическая постоянная полифениленсульфида равна 3,1 (10^6 гц), тангенс угла диэлектрических потерь 0,0007 (10^6 гц), диэлектрическая прочность 23,8 кВ/мм и объемное сопротивление 10^{16} ом/см.

Большое внимание уделено изучению свойств пленок на основе полифениленсульфидов ^{7, 157, 162, 164, 166, 168, 171, 172, 184, 187–189, 229–244}, причем отмечена их высокая адгезия к различным подложкам ^{24, 82, 164, 195–199}.

Композиции полиариленсульфидов с различными наполнителями могут быть переработаны в изделия методом литья под давлением, экструзией, прессованием под давлением и т. п. ^{214, 215, 223, 229, 245–251}. Изделия на основе таких композиций можно точить, фрезеровать, сверлить, сваривать ультразвуком, металлизировать хромом и другими металлами, а также нарезать на этих изделиях резьбу ²⁵². Этим объясняется широкое использование полиариленсульфидов и изделий на их основе в машиностроении, электротехнике, авиастроении, химической промышленности и других отраслях техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, Л. Г. Григорьева, Успехи химии, 45, 1842 (1976).
2. В. В. Копылов, Там же, 39, 471 (1970).
3. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, в сб. Итоги науки и техники, сер. Химия и технол. высококомол. соед., т. 11, Изд. ВИНТИ, М., 1977, стр. 53.
4. P. Griess, Ann., 137, 74 (1866).
5. A. D. Macallum, J. Org. Chem., 13, 154 (1948).
6. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Справочник, ред. В. Н. Кондратьев, «Наука», М., 1974, стр. 93.
7. B. J. Tabor, E. P. Magre, J. Voop, Europ. Polym. J., 7, 1127 (1971).
8. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, Н. В. Батенина, В. В. Коршак, Высокомол. соед., 17Б, 710 (1975).
9. R. T. Hawkins, Macromolecules, 9, 189 (1976).
10. Пат. США 2538941 (1951); С. А., 45, 5193 (1951).
11. Пат. США 2513188 (1950); С. А., 44, 8165 (1950).
12. Пат. США 3285882 (1966); С. А., 63, 13440 (1965)

13. Пат. США 3268504 (1966); С. А., 65, 16902 (1966).
14. R. W. Lenz, W. K. Garrington, J. Polym. Sci., 41, 333 (1959).
15. R. W. Lenz, C. E. Hadlovits, Там же, 43, 167 (1960).
16. Пат. США 3375232 (1968); РЖХим., 1969, 10С380.
17. N. G. Galylord, Polyethers, in High Polymers Series, v. 13, part 3, Intersci. Publ., N. Y., 1962, p. 11.
18. B. Horting, I. I. Lindberg, Chem. Scripta, 2, 179 (1972).
19. B. Horting, Prepr. Int. Symp. Macromol., Helsinki, 1972, v. 5, p. 37.
20. Пат. США 3303170 (1967); С. А., 63, 13515 (1965).
21. Пат. США 3843614 (1974); РЖХим., 1975, 12С336.
22. Пат. США 3354129 (1967); С. А., 68, 13598 (1968).
23. Пат. США 3524835 (1970); С. А., 73, 121201 (1970).
24. I. N. Short, H. W. Hill, Chem. Techn., 1972, 481.
25. Пат. США 3790536 (1974); РЖХим., 1974, 20С486.
26. Яп. пат. 123799 (1975); С. А., 84, 45908 (1976).
27. Пат. США 3415889 (1968); РЖХим., 1970, 11Н275.
28. Пат. США 3786035 (1974); РЖХим., 1974, 23С451.
29. Пат. США 3783138 (1974); С. А., 80, 121518 (1974).
30. Пат. США 3839302 (1974); С. А., 82, 17894 (1975).
31. Пат. США 3407182 (1968); РЖХим., 1970, 6С524.
32. Пат. США 3707528 (1972); С. А., 73, 73100 (1973).
33. Пат. США 3478000 (1969); РЖХим., 1971, 3С280.
34. Пат. США 3800845 (1974); РЖХим., 1975, 8С375.
35. Пат. США 3941664 (1976); С. А., 84, 151227 (1976).
36. Пат. США 3687907 (1972); РЖХим., 1973, 11С430.
37. Пат. США 3457242 (1969); РЖХим., 1970, 17С369.
38. Пат. США 3697487 (1972); С. А., 78, 4942 (1973).
39. Пат. США 3380951 (1968); РЖХим., 1969, 19С337.
40. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак, Высокомолекулярное соединение, 11А, 2420 (1975).
41. Пат. США 3763124 (1973); РЖХим., 1974, 19С687.
42. Пат. США 3429932 (1969); РЖХим., 1970, 11Н277.
43. Пат. ФРГ 2026655 (1973); РЖХим., 1974, 15С441.
44. Пат. США 3607843 (1971); РЖХим., 1972, 17С489.
45. Пат. США 3756993 (1973); РЖХим., 1974, 23С450.
46. Пат. США 3869434 (1975); РЖХим., 1975, 24С305.
47. Пат. США 3966688 (1976); С. А., 85, 94921 (1976).
48. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак, Авт. свид. СССР № 532609 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 39.
49. А. А. Шутов, Э. Я. Вайман, сер. химия и хим. технол., 16, 1736 (1973).
50. Пат. СССР 410594 (1974); Бюл. изобр., 1974, № 1.
51. Болгарск. пат. 13958 (1972); РЖХим., 1973, 3С331.
52. Англ. пат. 1153035 (1969); РЖХим., 1970, 5С499.
53. Пат. ФРГ 1179715 (1965); РЖХим., 1967, 10С236.
54. Пат. США 3862095 (1975); С. А., 82, 141002 (1975).
55. Пат. США 3865795 (1975); С. А., 82, 157012 (1975).
56. Пат. США 3884883 (1975); С. А., 83, 115382 (1975).
57. Пат. США 3919177 (1975); РЖХим., 1976, 13С399.
58. Пат. США 3865794 (1975); С. А., 83, 12389 (1975).
59. Пат. США 3870687 (1975); С. А., 82, 171717 (1975).
60. Пат. США 3870686 (1975); С. А., 82, 171718 (1975).
61. Пат. США 3880815 (1975); С. А., 83, 115369 (1975).
62. Пат. США 3867357 (1975); С. А., 82, 157020 (1975).
63. Пат. США 3882092 (1975); С. А., 83, 115376 (1975).
64. Пат. США 3876592 (1975); С. А., 83, 44029 (1975).
65. Пат. США 3876591 (1975); С. А., 83, 44030 (1975).
66. Пат. США 3867356 (1975); С. А., 82, 171704 (1975).
67. Пат. США 3884884 (1975); С. А., 83, 115384 (1975).
68. Пат. США 3869433 (1975); С. А., 82, 171719 (1975).
69. Заявка ФРГ 2453749 (1975); С. А., 83, 115380 (1975).
70. M. Poninski, M. Kryszewski, Roczn. chem., 39, 1523 (1965).
71. M. Poninski, M. Kryszewski, Там же, 39, 505 (1965).
72. M. Poninski, M. Kryszewski, Bull. Acad. Polon. Sci., 13, 49 (1965).
73. R. Leukart, P. Holzapfel, J. Prakt. Chem., 41, 213 (1890).
74. C. C. Price, S. Tsunawaki, J. Org. Chem., 28, 1867 (1963).
75. S. Tsunawaki, C. C. Price, J. Polym. Sci., 2, 1511 (1964).
76. Пат. США 3098103 (1963); РЖХим., 1965, 9С234.
77. Пат. США 3940375 (1976); С. А., 84, 165391 (1976).

78. Бельг. пат. 613003 (1962); С. А., 57, 15356 (1962).
79. Яп. пат. 42157 (1972); С. А., 80, 83896 (1974).
80. *I. Haddad, S. Harley, C. S. Marvel*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 2793 (1973).
81. Пат. США 3291779 (1966); С. А., 66, 29346 (1967).
82. *R. W. Lenz, C. E. Handlovits, H. A. Smith*, J. Polym. Sci., 58, 351 (1962).
83. Авт. свид. СССР № 376412 (1973); Бюл. изобр., 1973, № 17, 80.
84. Пат. ФРГ 1275535 (1969); РЖХим., 1970, 8С434.
85. Заявка ФРГ 61859 (1968); С. А., 70, 38311 (1969).
86. Пат. США 3780000 (1973); РЖХим., 1974, 23С454.
87. Англ. пат. 1355059 (1974); РЖХим., 1975, 7С432.
88. Пат. США 3819582 (1974); РЖХим., 1975, 24С306.
89. Яп. пат. 36299 (1973); С. А., 79, 126927 (1973).
90. *P. Robson, M. Stacey, R. Stephens, I. C. Tatlow*, J. Chem. Soc., 1960, 4754.
91. *H. Kawazura, T. Taketomi*, J. Polym. Sci., B10, 265 (1972).
92. *N. S. J. Christophor, J. L. Cotter, G. J. Knight, W. W. Wright*, J. Appl. Polym. Sci., 2, 863 (1968).
93. *E. A. Aroskar, M. T. Chandhry, R. Stephens, I. C. Tatlow*, J. Chem. Soc., 1964, 2975.
94. Пат. США 2822351 (1958); С. А., 52, 7778 (1958).
95. Швейц. пат. 464538 (1968); С. А., 69, 97357 (1968).
96. *A. L. Baron, D. R. Blank*, Makromol. Chem., 140, 83 (1970).
97. *Л. Н. Слесарева, Е. П. Перепечкина, Ф. М. Мандросова, М. И. Богданов, А. В. Волохина*, Междунар. симпозиум по химическим волокнам, секция 4, Препринты, Калинин, 1974, стр. 45; РЖХим., 1974, 18С1146.
98. Авт. свид. СССР № 479789 (1975); Бюл. изобр., 1975, № 52, 82.
99. Швейц. пат. 478866 (1969); С. А., 71, 81923 (1969).
100. Швейц. пат. 555382 (1974); С. А., 78, 44219 (1973).
101. Пат. США 3730949 (1973); РЖХим., 1974, 6С438.
102. *G. Montaudo, G. Bruno, P. Maravigna, P. Finocchiaro*, J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed., 11, 65 (1973).
103. Пат. США 3736293 (1973); С. А., 75, 64615 (1971).
104. Пат. США 3740375 (1973); РЖХим., 1974, 7С343.
105. *I. Haddad, C. S. Marvel*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 1301 (1974).
106. Заявка США № 541489 (1975); С. А., 85, 124992 (1976).
107. Швейц. пат. 503066 (1971); С. А., 73, 110311 (1970).
108. Швейц. пат. 486517 (1970); С. А., 72, 32479 (1970).
109. Швейц. пат. 521407 (1972); РЖХим., 1972, 23С375.
110. *M. C. Fridel, J. M. Crafts*, Ann. Chim. Phys., 14, 433 (1888).
111. *M. P. Genovresse*, Bull. soc. chim. France, 15, 1038 (1896).
112. *M. P. Genovresse*, Там же, 17, 599 (1897).
113. *H. A. Smith*, Encycl. Polym. Sci., Technol., 10, 653 (1969).
114. *G. Dougherty, P. D. Hammond*, J. Chem. Soc., 57, 117 (1935).
115. *O. Böesken*, Rec. trav. chim., 24, 221 (1905).
116. Заявка Нидерландов 6507380 (1965); С. А., 64, 16016 (1966).
117. Герм. пат. 365129 (1922); цит. по ¹¹⁸.
118. *И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, Л. В. Федотова*, Высокомолек. соед., 10Б, 116 (1968).
119. *В. С. Глуховской, Э. С. Костин, И. И. Юкельсон*, Там же, 12Б, 136 (1970).
120. Англ. пат., 1100273 (1968); РЖХим., 1969, 3С448.
121. Пат. США 3578718 (1971); С. А., 71, 49563 (1969).
122. *I. Gal, R. Vallot, T. J. Liang, R. Buvet*, Compt. rend., C280, 53 (1975).
123. *M. C. Fridel, J. M. Crafts*, Ann. chim. phys., 6, 530 (1884).
124. Авт. свид. СССР № 33299 (1933); Chem. Zbl., 34, 2454 (1934).
125. *T. Fujisawa, M. Kakutani*, J. Polym. Sci., B8, 19 (1970).
126. *T. Fujisawa, N. Ohtsuka, T. Kobori, G. Tsuchinachi*, Tetrahedron Letters, 1968, 4533.
127. Яп. пат. 27255 (1971); РЖХим., 1972, 10С376.
128. *G. Montaudo, G. Bruno, P. Maravigna, F. Bottino*, J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed., 12, 2881 (1974).
129. *Z. Binenfeld, A. F. Damanski*, Bull. soc. chim. France, 1961, 679.
130. Пат. Югосл. 26519 (1969); РЖХим., 1969, 24С406.
131. Пат. США 3843600 (1974); РЖХим., 1975, 13С336.
132. Пат. США 3845013 (1974); РЖХим., 1975, 17С377.
133. Пат. США 3494966 (1970); РЖХим., 1971, 7С503.
134. Франц. пат. 1335514 (1963); С. А., 61, 13110 (1964).
135. Пат. СССР 176533 (1965); С. А., 64, 12604 (1966).
136. Пат. США 3119795 (1964); С. А., 60, 12136 (1964).
137. *M. Schmidt*, Inorg. Macromol. Rev., 1, 101 (1970).
138. *T. Fujisawa, M. Kakutani*, J. Polym. Sci., B8, 511 (1970).

139. T. Fujisawa, T. Kobori, N. Ohtsuka, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Letters*, 1968, 5071.
140. Яп. пат. 39960 (1972); С. А., 80, 15467 (1974).
141. T. Fujisawa, M. Kakutani, N. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, 11, 721 (1973).
142. G. G. Cameron, D. R. Hogg, S. A. Stachowiak, *Makromol. Chem.*, 176, 9 (1975).
143. G. G. Cameron, S. A. Stachowiak, Там же, 176, 1523 (1975).
144. T. Zinke, W. Frohnberg, *Ber.*, 42, 2721 (1909).
145. V. C. Parekh, P. C. Guna, *J. Indian Chem. Soc.*, 11, 95 (1934).
146. T. Zinke, A. Dahm, *Ber.*, 45, 3457 (1912).
147. Пат. США 3522312 (1970); РЖХим., 1971, 8С364.
148. Пат. США 3294760 (1966); С. А., 66, 46785 (1967).
149. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, С. А. Ненашев, В. В. Коршак, Авт. свид. СССР № 509619 (1976); Бюлл. изобр., 1976, № 13.
150. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, *Высокомолек. соед.*, 19А, 2754 (1977).
151. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, *ДАН СССР*, 70, 625 (1950).
152. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Там же, 76, 69 (1951).
153. N. A. Hiatt, *Amer. Chem. Soc. Polym. Preprints*, 13, 594 (1972).
154. N. A. Hiatt, *Polymerization Reactivity and New Polymers*, Washington, 1973, p. 92; РЖХим., 1974, 20С246.
155. Пат. США 3719645 (1973); РЖХим., 1973, 24С494.
156. М. Г. Воронков, А. К. Халиуллин, В. З. Анненкова, Л. М. Антоник, Л. М. Камкина, Э. Н. Дерягина, Т. И. Вакульская, *ДАН СССР*, 228, 1341 (1976).
157. R. V. Jones, *Hydrocarbon-Process*, 51, № 11, 89 (1972); РЖХим., 1973, 7С628.
158. N. A. Smith, *Rubber Plastics Age*, 44, 1048 (1963).
159. R. M. Black, C. F. List, R. J. Wells, *J. Appl. Chem.*, 17, 269 (1967).
160. G. Montando, M. Przybylski, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.*, 176, 1763 (1975).
161. G. Montando, M. Przybylski, H. Ringsdorf, Там же, 176, 1753 (1975).
162. R. Gabler, J. Studinka, *Chimia*, 28, 567 (1974).
163. *Plastverarbeiter*, 25, 733 (1974); С. А., 85, 6847h (1976).
164. *Plastvärlden*, 2, 44 (1973); РЖХим., 1973, 14С383.
165. Пат. США 3575819 (1971); РЖХим., 1972, 4С395.
166. H. W. Hill, I. T. Edmonds, *Amer. Chem. Soc., Polym. Preprints*, 13, 603 (1972).
167. H. Dominghaus, *Feinwerktechn. Micron*, 77, 289 (1973).
168. E. Heitz, *Gummi — Asbest — Kunstst.*, 28, 578 (1975); С. А., 84, 19262 (1976).
169. B. G. Kimmel, *Mater. 71 16th Nat. Symp. and Exhib.*, v. 16, Azusa, Calif., 1971, p. 266, РЖХим., 1974, 6С616.
170. *Tekn. ukebl.*, 120, № 42, 35 (1973); РЖХим., 1974, 5С476.
171. H. W. Hill, I. T. Edmonds, *Polymerization Reactivity and New Polymers*, Washington, 1973, p. 80; РЖХим., 1974, 20С998.
172. G. De Callatay, *Muanyag Gumi*, 14, 129 (1977); С. А., 87, 185298 (1977).
173. E. Meckelburg, *Gummi — Asbest — Kunstst.*, 27, 414 (1974);
174. *Chem. Techn.*, 20, № 9, 40 (1974).
175. R. V. Jones, *Polym. Age*, 5, 166 (1974); С. А., 83, 60069 (1975).
176. R. V. Jones, H. W. Hill, *Adv. Chem. Ser.*, 140, 174 (1975).
177. D. C. Raia, *Plast. World*, 31, № 9, 74 (1973); РЖХим., 1974, 6С797.
178. *Plastics*, 34, № 377, 283 (1969); РЖХим., 1970, 1С525.
179. G. C. Bailey, H. W. Hill, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 4, Symp. on New Industrial Polymers, 83 (1974); С. А., 82, 157848 (1975).
180. C. W. Osborn, I. H. Walker, *Proc. Annu. Conf. Reinf. Plast. (Compos. Inst. Soc. Plast. Ind.)*, 30, № 12А, p. 3 (1975); С. А., 83, 11602 (1975).
181. R. V. Jones, P. I. Boeke, Там же, 30, № 12В, p. 5 (1975); С. А., 83, 11574 (1975).
182. I. Theberge, A. Barry, P. Could, *Soc. Plast. Eng., Techn. Papers*, 1975, p. 164; С. А., 84, 18217 (1976).
183. Кобунси како, *Polym. Appl.*, 24, № 10, 334 (1975); цит. по Термостойкие пластики, ВИНТИ, 1976, № 18, 10.
184. H. W. Hill, I. T. Edmonds, *Adv. Chem. Ser.*, 129, 80 (1973); С. А., 81, 27302 (1974).
185. A. M. Houston, *Mater. Eng.*, 84, 36 (1976); С. А., 85, 144217 (1976).
186. I. N. Murray, *Soc. Plast. Eng., Techn. Papers*, 1976; № 22, p. 259; С. А., 85, 47424 (1976).
187. R. V. Jones, Там же, 1972, № 8, p. 12; С. А., 78, 44315 (1973).
188. A. M. Houston, *Mater. Eng.*, 81, № 6, 28 (1975); Цит. по Термостойкие пластики, ВИНТИ, 1975, № 43, 14.
189. *Poliplasti*, 21, 188 (1973); С. А., 80, 122465 (1974).
190. *Ing. Chim. (Ital.)*, 22, № 2, 14 (1973); РЖХим., 1973, 22С581.
191. G. De Callatay, I. Autin, *Plast. Mod. Elastomers*, 28, № 3, 40 (1976); С. А., 85, 109259 (1976).
192. Яп. пат. 59952 (1976); С. А., 85, 109356 (1976).

193. Заявка ФРГ 2703918 (1977); С. А., 87, 136871 (1977).
194. Пат. США 3492125 (1970); РЖХим., 1971, 5С1022.
195. Europlast. Mon., 46, № 7, 77 (1973); РЖХим., 1974, 2С472.
196. Пат. США 3744530 (1973); РЖХим., 1974, 13С674.
197. Пат. США 3819407 (1974); С. А., 81, 123009 (1974).
198. Заявка ФРГ 2443296 (1975); С. А., 83, 14926 (1975).
199. Заявка ФРГ 2531404 (1976); С. А., 84, 152408 (1976).
200. Заявка ФРГ 2537166 (1976); С. А., 85, 6584 (1976).
201. *M. L. Hallensleben*, Macromol. Chem., 177, 3213 (1976).
202. Пат. Швейц. 491981 (1970); С. А., 73, 99414 (1970).
203. Пат. США 3948865 (1976); С. А., 85, 22890 (1976).
204. Англ. пат. 1234008 (1971); С. А., 72, 91416 (1970).
205. Заявка США 911007 (1973); С. А., 79, 54779 (1973).
206. *T. Fujisawa, M. Kakutani, H. Kobayashi*, J. Polym. Sci., B9, 91 (1971).
207. Пат. ФРГ 1211399 (1966); С. А., 63, 7182 (1965).
208. Швейц. пат. 501028 (1971); РЖХим., 1971, 20С335.
209. Пат. США 3793256 (1974); С. А., 81, 14277 (1974).
210. Пат. США 3562199 (1971); РЖХим., 1971, 22С308.
211. *В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, А. А. Аскадский, К. А. Бычко, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак*, Высокомолекуляр. соед., 19А, 1298 (1977).
212. Пат. США 3317487 (1967); РЖХим., 1968, 21С329.
213. Англ. пат. 1014158 (1965); С. А., 63, 5841 (1965).
214. *I. Penczek, J. Bialy*, Polymery-tworz. wielkocząsteczk., 21, 197 (1976).
215. Пат.б. США 3716609 (1973); РЖХим., 1974, 1С505.
216. Plast. Eng., 29, № 9, 48 (1973); РЖХим., 1974, 5С579.
217. Франц. пат. 2109838 (1972); С. А., 78, 112352 (1973).
218. *J. D. Graham, G. H. West*, Wear, 36, № 1, 111 (1976); С. А., 84, 136798 (1976).
219. Яп. пат. 11844 (1976); С. А., 84, 165562 (1976).
220. Яп. пат. 142697 (1975); С. А., 84, 152405 (1976).
221. *G. De Callatay, J. Autin*, Rev. Plast. Mod., 30, № 234, 841 (1975).
222. Пат. США 3954932 (1976); С. А., 85, 79213 (1976).
223. Яп. пат. 36255 (1976); С. А., 85, 47635 (1976).
224. *H. W. Hill, R. T. Werkman*, Modern Plastics Encycl., 48, 10А, 89 (1971—1972).
225. *H. Batzer, F. Lohse*, Chemische Rundschau, 26, № 20, 1 (1973); РЖХим., 1973, 22С266.
226. Engineering, 213, 411 (1973); РЖХим., 1973, 24С697.
227. *R. F. Craig*, Soc. Plast. Eng., Techn. Papers, 1976, № 22, p. 141; С. А., 85, 34190 (1976).
228. *R. F. Craig*, Там же, 1976, № 89, p. 105; С. А., 85, 48356 (1976).
229. *D. G. Bradu, H. W. Hill*, Mod. Plast. Int., 4, № 5, 86 (1974); РЖХим., 1974, 19С951.
230. *A. A. Conte*, Chem. Technol., 4, № 2, 99 (1974); С. А., 80, 122465 (1974).
231. Mater. Eng., 69, № 2, 34 (1969); РЖХим., 1969, 24С600.
232. *W. Baerecke*, Muanyag es Gumi, 11, № 2, 53 (1974); РЖХим., 1974, 17С718.
233. Plastnyti, 1973, № 5, 12; РЖХим., 1974, 13С586.
234. *K. K. Korpati, J. Paint Technol.*, 45, № 580, 49 (1973); С. А., 79, 54983 (1973).
235. *S. Iwata*, Purasuchikkusa, 24, № 11, 25 (1973); С. А., 80, 48773 (1974).
236. *I. U. Short, H. W. Hill*, Plasticos, 20, № 123, 50 (1973); РЖХим., 1974, 8С488.
237. Mater. Plast. ed elast., 35, 946 (1969); РЖХим., 1970, 6С787.
238. Пат. США 3634125 (1972); РЖХим., 1972, 19С900.
239. Пат. США 3622376 (1971); РЖХим., 1972, 18С829.
240. Пат. США 3652327 (1972); РЖХим., 1972, 24С1041.
241. Пат. США 3948865 (1976); С. А., 85, 22890 (1976).
242. Пат. США 3658753 (1972); РЖХим., 1973, 2С319.
243. Пат. США 3931419 (1976); РЖХим., 1976, 18Т600.
244. Пат. США 3925530 (1975); РЖХим., 1976, 17Т233.
245. *H. W. Hill, R. T. Werkman, G. E. Carrow*, Adv. Chem. Ser., 1974, 134, 149; С. А., 83, 60101 (1975).
246. Яп. пат. 28145 (1976); С. А., 85, 34019 (1976).
247. Яп. пат. 119040 (1975); С. А., 84, 18497 (1976).
248. Пат. США 3935347 (1976); С. А., 84, 152393 (1976).
249. Europlast. Mon., 46, № 9, 49 (1973); РЖХим., 1974, 4С774.
250. Заявка ФРГ 2503336 (1976); С. А., 85, 125154 (1976).
251. Пат. США 3969307 (1976); С. А., 85, 125277 (1976).
252. *С. Янагути, Х. Аmano, Т. Катасэ, Ф. Сато, С. Исиватари*, Госэй Дзюси, Plastics, 21, № 9, 12 (1975); цит. по Термостойкие пластики, ВИНТИ, 1976, № 7, 7.