

**ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ 9,10-ДИБРОМАНТРАЦЕНА
С ПОЛИСУЛЬФИДАМИ НАТРИЯ**

**Воронков М. Г., Анненкова В. З., Халиуллин А. К.,
Антоник Л. М.**

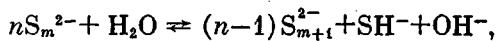
Реакция полисульфидов щелочных металлов с дигалогеналканами приводит к полиалкиленполисульфидам, которые используют в качестве каучуков специального назначения [1–3]. Сведения о поликонденсации галогенароматических соединений с полисульфидами щелочных металлов крайне ограничены и приведены в основном в патентной литературе [4, 5].

Нами изучена поликонденсация 9, 10-дибромантрацена (ДБА) с полисульфидами натрия (Na_2S_m , где $m=2-5$).

Полисульфиды натрия получали нагреванием водного раствора сульфида натрия с рассчитанным количеством серы. Безводные полисульфиды приготавляли медленным нагреванием ионагидрата сульфида натрия до 400° с серой в токе гелия [6]. Среднюю степень сульфидности Na_2S_m определяли по методу [7]. Значение m составляло: для дисульфида натрия 1,94–1,98; для тетрасульфида 3,98–3,99; для пента-сульфида 4,98. Поликонденсацию обычно проводили в среде водного ДМФ. Во избежание окисления Na_2S_m процесс осуществляли в атмосфере очищенного азота. Полимеры выделяли из реакционной смеси осаждением водным метанолом с последующей нейтрализацией соляной кислотой. Полученные полимеры экстрагировали N-метилпирролидоном-2 (10%-ный раствор, 60°), затем вновь осаждали, промывали теплой водой до полного удаления иона брома. Нерастворимую фракцию полимера экстрагировали кипящим CCl_4 для удаления элементной серы.

При поликонденсации варьировали мольные отношения Na_2S_m : ДБА, среднюю степень сульфидности Na_2S_m и температуру процесса. С увеличением степени сульфидности Na_2S_m в полимерах возрастает содержание серы, что приводит к повышению растворимости и понижению температуры размягчения полимеров (табл. 1). С повышением мольного отношения Na_2S_m : ДБА при постоянном значении m увеличивается средняя степень сульфидности полимеров (табл. 2), которая превышает исходное значение m на 25–90 %. При этом возрастание длины полисульфидного мостика тем значительнее, чем больше исходная величина m .

Единая точка зрения на соотношение степеней сульфидности сульфида металла и образующегося полимера до сих пор отсутствует. В случае полиалкиленсульфидов эта величина в процессе поликонденсации либо остается постоянной [1], либо изменяется в пределах 0–25,7 % (в сторону уменьшения) и 0–12,0 % (в сторону увеличения) от величины m в Na_2S_m [2]. Впервые показанное нами столь значительное увеличение степени сульфидности в процессе поликонденсации может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, наличием в водных растворах полисульфидов щелочных металлов сложного динамического равновесия



которое приводит к появлению ионов высшей степени сульфидности [8, 9]. Вероятно, эти анионы более реакционноспособны в реакции нуклеофильного замещения, что и обуславливает увеличение средней длины полисульфидного мостика в полимере. Известно [10], что активность полисульфида натрия в поликонденсации с β,β' -дихлордиэтилформалем повышается с увеличением его средней степени сульфидности.

Возрастание длины полисульфидной группы в результате обменной реакции типа $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}+\text{S}_i^{2-} \rightarrow \text{R}-\text{S}_i-\text{R}+\text{S}_i^{2-}$ следует исключить из рассмотрения, так как экспериментально показано в работе [2], что обмен протекает в противоположном направлении.

Таблица 1

**Поликонденсации 9,10-дибромантрацена с полисульфидами натрия
различной степени сульфидности**

($\text{Na}_2\text{S}_m \cdot \text{ДБА} = 1,5$ (моли); $\text{ДМФ}/\text{H}_2\text{O} = 0,3$; $[\text{ДБА}] = 0,3$ моль/л, 100° , 4 часа)

Сульфид- ность Na_2S_m	Элементный состав, %		Средняя степень сульфидности полимера	Содержание растворимой фракции, %	Т. размягч., $^\circ\text{C}$	Общий выход, %
	S	Br				
1	15,2	0,6	1,0	5	Не плавится	76
2	26,4	3,0	2,0	74	175	83
2*	25,4	1,1	2,0	98	180	82
4	42,9	8,6	4,6	100	98	87
4*	45,1	4,3	4,7	100	165	65
5	51,4	1,6	6,0	100	52	76

* Температура реакции 120° .

Таблица 2

**Соотношение средней степени сульфидности Na_2S_m и образующегося полимера
([ДБА] = 0,3 моль/л, 100° , 4 часа)**

Мольное соотношение $\text{Na}_2\text{S}_m : \text{ДБА}$	Сульфид- ность Na_2S_m	Элементный состав, %		Средняя степень сульфид- ности полимера	Содержание растворимой фракции, %	Т. размягч., $^\circ\text{C}$	Общий выход, %
		S	Br				
1,5	1	15,2	0,6	1,0	5	Не плавится	76
3,4	1	25,1	3,1	1,9	27	188	84
0,7	2	12,2	24,9	1,0	53	125	43
1,5	2	33,2	1,5	2,0	1	175	83
3,0	2	31,1	Нет	2,5	78	130	72
0,7	4	26,7	13,9	2,5	94	116	52
1,5	4	42,9	8,6	4,6	100	98	87
3,0	4	56,0	Нет	7,0	100	118	71
3,0*	4	35,3	Нет	3,0	100	127	73
3,0**	4	45,0	Нет	4,5	100	115	72
0,7***	5	34,0	0,4	3,0	100	114	58
1,5	5	51,4	1,6	6,0	100	52	76

* Ингибитор — гидрохинон. ** Ингибитор — фенил- β -нафтиламин. *** Температура реакции 120° .

Во-вторых, установлено, что в растворах полисульфидов щелочных металлов в воде и аprotонных растворителях присутствуют анион-радикалы S_2^- , S_3^- [11, 12]. Возможность возникновения тиильных радикалов $\text{ArS}_m^{\cdot-}$ позволяет существенно увеличить длину полисульфидного мостика в образующихся полимерах в результате их рекомбинации.

Если определяющим является первый фактор, то практическое исключение воды из сферы реакции должно обеспечить сохранение степени сульфидности в процессе поликонденсации. Однако при поликонденсации ДБА с безводным полисульфидом натрия образуются полимеры, степень сульфидности которых значительно превышает эту величину в исходном Na_2S_m (табл. 3).

В то же время введение в реакционную среду ингибиторов свободнорадикальных реакций (гидрохинон, фенил- β -нафтиламин) приводит к вырождению процесса повышения степени сульфидности полимера (табл. 2). Это, несомненно, свидетельствует о существенной роли радикальных про-

Таблица 3

Влияние воды на поликонденсацию 9,10-дibромантрацена с Na_2S_m
([ДБА]=0,3 моль/л, 100°, 4 часа)

Мольное отношение $\text{Na}_2\text{S}_m : \text{ДБА}$	Сульфидность Na_2S_m	Объемное отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{ДМФ}$	Элементный состав, %		Сульфидность полимера	Содержание растворимой фракции, %	Т. размягч., °C	SH, %	Общий выход, %
			S	Br					
1,5 *	2	0	29,7	2,1	2,4	1	Не плавится	-	89
1,5	2	0,40	26,6	3,0	2,0	74	175	-	83
3,0	2	0	32,4	1,0	2,5	100	88	0,30	54
3,0	2	0,40	31,1	Нет	2,9	78	130	0,31	72
3 *	2	0,75	30,2	25,9	2,5	100	-	Нет	74
1,5 *	4	0	40,1	6,4	4,2	83	102	-	57
1,5	4	0,40	42,9	8,6	4,6	97	98	-	87
3,0	4	0	63,6	Нет	9,5	39	92	0,31	88
3,0	4	0,4	56,0	Нет	7	100	118	0,20	71
3,0	5	0,8	52,0	14,2	8,5	73	80	Нет	74

* Температура 70°.

цессов в увеличении длины полисульфидного мостика в процессе поликонденсации ДБА с полисульфидами натрия.

При дополнительном введении воды в реакционную среду образуются продукты поликонденсации с пониженной молекулярной массой и содержанием брома 14–25 %. Длина полисульфидного мостика в этих продуктах достаточно велика (табл. 3). Введение ингибиторов понижает среднюю степень сульфидности, но не молекулярную массу полимеров. Величина характеристической вязкости (*N*-метилпирролидон, 20°) равна 0,16, 0,18 и 0,24 дл/г для полимеров, полученных в идентичных условиях без ингибитора, с фенил-β-нафтиламином и гидрохиноном соответственно.

ИК-спектры всех полимеров содержат полосы поглощения в области 735, 750, 780, 850, 880 см⁻¹, характерные для антраценового ядра, замещенного не только в положении 9, 10. Это свидетельствует об участии в формировании макромолекул достаточно подвижных атомов водорода ДБА и о разветвленной структуре полимерных цепей. Однако очень низкое содержание брома и тиольных групп в образующихся полимерах позволяет сделать вывод о небольшом количестве разветвлений в макромолекулах. По нашему мнению, вовлечение в реакцию атомов водорода ДБА не может являться причиной сильного увеличения содержания серы в полимере, так как растворимость полимеров исключает сетчатую структуру (в табл. 1–3 приведены данные элементного анализа растворимых фракций). Кроме того, указанные полосы поглощения присутствуют в ИК-спектрах как растворимых, так и нерастворимых фракций, а также полимеров, полученных в присутствии радикальных ингибиторов или при малом мольном соотношении $\text{Na}_2\text{S}_m : \text{ДБА}$.

Полученные полимеры являются порошками от желтого до красно-коричневого цвета, растворимы в ДМФ, *N*-метилпирролидоне, диметилсульфоксида и устойчивы к термоокислению до 200° (по данным дериватографии).

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
18 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Шляхтер, Ф. Б. Новоселок, В кн. Синтетические каучуки, «Химия», 1976, стр. 552.
 2. Polyethers, ed. by N. Geylord, pt III, New York — London, 1962, p. 43.
 3. E. Dachselt, Thioplaste, Leipzig, 1971.
 4. J. C. Patrik, Пат. США 2195380, 1940; Chem. Abstrs., 34, 5205, 1940.
 5. J. C. Patrik, Пат. США 2235621, 1941; Chem. Abstrs., 35, 4242, 1941.
 6. Р. Н. Лебина, А. Д. Миллер, А. П. Мусакин, Заводск. лаб., 16, 259, 1950.
 7. F. Feher, H. J. Berthold, Z. analyt. Chem., 138, 245, 1953.
 8. A. Teder, Arkiv kemi, 31, 173, 1969.
 9. W. Giggenbach, Inorgan. Chem., 11, 1201, 1974; 13, 1724, 1974.
 10. Л. А. Аверко-Антонович, Г. В. Романова, Р. А. Ибрагимова, В сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, вып. 1—2, Казань, 1972, стр. 120.
 11. T. Chivers, I. Drummond, J. Chem. Soc. Dalt. Trans., 1974, 631.
 12. W. Giggenbach, J. Chem. Soc. Dalt. Trans., 1973, 721.
 13. W. Giggenbach, Inorgan. Chem., 10, 1306, 1973.
-